



Devenir du phosphore apporté sur les sols et risques de contamination des eaux de surface. Cas des boues de stations d'épuration

Hugues Vanden Bossche

► To cite this version:

Hugues Vanden Bossche. Devenir du phosphore apporté sur les sols et risques de contamination des eaux de surface. Cas des boues de stations d'épuration. Hydrologie. Université Rennes 1, 1999. Français. NNT: . tel-00003703v2

HAL Id: tel-00003703

<https://theses.hal.science/tel-00003703v2>

Submitted on 10 Dec 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

pour obtenir

le grade de : DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : SCIENCES DE LA TERRE

par

Hugues VANDEN BOSSCHE

Équipe d'accueil : Géosciences Rennes
École Doctorale : Physique et Matériaux
Composante universitaire : S.P.M.

TITRE DE LA THÈSE :

**Devenir du phosphore apporté sur les sols
et risques de contamination des eaux de surface.**
Cas des boues de stations d'épuration.

SOUTENUE LE 7 Décembre 1999 devant la commission d'Examen

COMPOSITION DU JURY :

Luc AQUILINA, Examineur.....Université de Rennes 1
Guilhem BOURRIÉ, Directeur de thèse.....INRA / Université de Rennes 1
Jean Maurice CASES, Rapporteur.....LEM Nancy
Bruno DELVAUX, Rapporteur.....Université de Louvain La Neuve
Jean Marcel DORIOZ, Examineur.....INRA – Thonon les Bains
Alain HUYARD, Examineur.....CIRSEE – Le Pecq

Avant propos

C E MÉMOIRE de thèse rapporte les résultats d'investigations menées entre Septembre 1996 et Septembre 1999. Celles-ci ont été réalisées à Géosciences RENNES (UPR 4451 du Centre National de la Recherche Scientifique) et l'Unité Sol et Agronomie de RENNES-QUIMPER (Institut National de la Recherche Agronomique).

Ce travail a été rendu possible grâce à une bourse CIFRE de l'Association Nationale de la Recherche Scientifique (ANRT), cofinancée par le Centre de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement (CIRSEE), du groupe Suez Lyonnaise.

Il s'inscrit dans un programme de recherche, financé par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement dans le cadre du Contrat de Plan État – Région Bretagne. Ce programme s'intitule « *Rôle des facteurs du milieu dans la réponse des hydrosystèmes de Bretagne aux perturbations anthropiques* ».

Résumé

CETTE ÉTUDE PORTE sur le devenir du phosphore (P) des boues résiduaire de station d'épuration épandues sur les surfaces agricoles et les risques de contamination des eaux de surfaces.

Les caractéristiques chimiques des boues et les formes du P ont été déterminées par des analyses élémentaires en FRX, ICP-SEA et ICP-SM ; par des extractions chimiques ; par des investigations au MEB et de la microanalyse X ainsi que par l'analyse de la DRX. La mobilité et la « bio-disponibilité » du P des boues ont été estimées par l'étude d'isothermes de désorption, de la cinétique de dilution isotopique de ^{32}P (en conditions oxydantes ou réductrices) et des essais de culture de poireaux (avec et sans mycorhizes). Le transfert du P a été mesuré dans les eaux de ruissellement à la surface de parcelles agricoles amendées avec des boues, lors de pluies naturelles ou simulées.

Les boues issues de stations équipées d'une déphosphatation biologique comportent une fraction de P très mobile, assimilable par les plantes. L'adjonction de sels de fer immobilise une part du P sous forme de phosphates de fer, la mobilité du P étant alors contrôlée par la sorption sur des oxy(-hydro)xydes de fer. L'apparition de conditions réductrices, à la faveur de l'activité biologique, concourt à la libération partielle du P. La déshydratation et le séchage des boues contribuent à accroître la part immobilisée. Le chaulage favorise la précipitation d'apatite qui rend le P inaccessible aux plantes.

Les boues déshydratées forment des agrégats à la surface du sol. Le P est alors transféré au sol par lixiviation. Selon la boue, la perte de P atteint 25 à 60 % dans les deux mois qui suivent l'épandage. Ce phénomène est insuffisant pour affecter la qualité des eaux de ruissellement dont le P, surtout particulaire, provient du sol. Les boues liquides provoquent une augmentation de la teneur en P soluble dans l'eau, lors de pluies intenses. Mais elles préservent la structure de la surface du sol ce qui réduit l'érosion et les pertes de P total.

Summary

THIS STUDY DEALS with the fate of phosphorus (P) of sewage sludge used as fertiliser on agricultural fields. It aims to assess the potential for contamination of surface water.

The chemical composition of the sludge and the forms of P were determined by XRF, ICP-MS, ICP-AES; by chemical extractions; by ESM and by XRD analysis on powder. The mobility and “bio-availability” of sludge P were assessed by the study of desorption isotherms, by isotopic dilution of ^{32}P (in reducing or oxidizing conditions) and by green house culture of leek (inoculated or not with mycorrhizal fungi). P transfer to surface water was investigated by monitoring runoff water composition during natural or simulated rain events.

Sludge produced by plants equipped with biological P removal include a mobile fraction of P, readily available for plants. The use of iron salts during the treatment process leads to P immobilisation as iron phosphates. P concentration in solution as well as P bio-availability are then controlled by adsorption phenomena on iron oxy-hydroxide and reductive conditions enhance P release. Sludge dewatering and drying increase P immobilisation. Sludge conditioning with lime leads to apatite precipitation that restrains drastically P availability for plants.

Dewatered sludge produces aggregates at the soil surface. P is therefore transferred to soil by lixiviation. Depending on the kind of sludge the P loss amounts from 25 to 60 % in the first two months following sludge application. This does not affect significantly the characteristics of runoff water that mainly contains particulate P originated from the soil. But liquid sludge disposal can lead to an important increase of the dissolved P content of runoff water. On the other hand, it preserves the soil surface structure and limits erosion and associated P losses.

*A Elyane,
Gabriel et Nathan*

Remerciements

Avant les traditionnels remerciements à ceux qui ont de près ou de loin contribué à ce travail, mes pensées vont à deux personnes avec lesquelles j'aurais souhaité partager ces moments : Sylvie Cros-Cayot et Bernard Auvray. Ils m'ont appris qu'il ne faudrait jamais tarder à approfondir une amitié naissante.

J'exprime ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail. La tâche est sans doute ardue. J'ai pourtant bien cherché à juguler ma propension à rentrer dans les détails.

Au moment de mettre un point final à ce travail, mes remerciements vont d'abord à Guilhem Bourrié, mon directeur de thèse. Parmi les instigateurs de ce projet, il a su accorder dès le début sa confiance en quelqu'un qui n'était pas « issu du sérail » (ou qui avait depuis longtemps quitté le sérail). Il a voulu me communiquer sa passion sincère pour les sciences ainsi qu'une partie de sa culture, qui ne se borne pas au domaine scientifique. Je pense qu'il a parfaitement rempli le premier de ces objectifs.

Mais s'il faut remonter au commencement de ce projet, il me faut aussi remercier très chaleureusement Jean Maurice Cases. Dès l'école (ENSG), il a compté parmi ces quelques enseignants qui communiquent leur enthousiasme, brillent par leur clarté et restent pourtant si accessibles. Il m'a sans doute inspiré cet attrait pour la recherche. Il m'a encouragé à passer mon DEA. Bien plus tard, il m'a donné les clés qui m'ont permis d'entrer à Géosciences Rennes. Enfin, il est pour beaucoup dans la rédaction que certains chapitres de cette thèse, puisque les développements concernant l'adsorption constituent un aperçu très succinct de son cours.

Pour me lancer dans ce projet, j'ai aussi bénéficié de la confiance de Jean Pierre Brun puis de Philippe Davy à la direction de Géosciences Rennes ainsi que de

Patricia Renaud comme Jean Marc Audic au CIRSEE. Je les remercie du crédit qu'ils m'ont accordé.

J'ai eu la chance de profiter d'un encadrement de thèse « collégial ». Pour cela, je dois remercier notamment Fabienne Trolard, Chantal Gascuel-Odoux, Christian Plenchette, Alain Huyard et Laure Galvez.

Nous avons pu disposer d'échantillons grâce aux services techniques de la ville de SAINT BRIEUC, notamment à M. Berrod et Mme Rozier; aux exploitants de la station de THIVERVAL-GRIGNON dont M. Chetto et ceux de la station de LAON dont Mme Reydemaneuf et M. Come.

De même, Nous avons bénéficié d'un terrain d'expérimentation grâce à la compréhension de Raymond Vérité et Michel Maquère de la station de recherche sur la vache laitière de l'INRA. Ces derniers acceptent régulièrement de s'accommoder des essais de l'unité Sol et Agronomie de l'INRA, en dépit des contraintes d'exploitations que cela représente.

Enfin, il faut saluer le SARM de Nancy et le BRGM d'Orléans qui se sont vu confier une partie des analyses.

On doit la mise en page de ce document à L^AT_EX. Ce logiciel libre, étonnamment riche et fiable est le fruit de la contribution désintéressée de nombreux passionnés, soucieux de faire partager à tous le résultat de leur travail. C'est l'expression d'un état d'esprit qui devrait prédominer dans le monde scientifique. Il est aux antipodes de la vision mercantile qui conduit certains à imposer sur le marché des logiciels onéreux, capricieux, aux règles typographiques fantaisistes.

En matière de support technique
Mes expérimentations ont nécessité toute une équipe
Pour l'électrophorèse, l'ICP-MS et la fluo
Qu'aurais-je fait sans Martine qui m'a aussi prêté son PC et son bureau
Il y avait aussi Odile Hénin
Pour les filtrations sur le terrain
Pour tous les poireaux analysés
Il y a eu Mme Mortier
Le sorcier qui connaît la danse de la pluie, c'est Gilles Dutin
Et François Garnier, son compère indien
Pour les travaux de couture, François Rouault
Et au Labo, Laurence Carteaux
L'alchimiste qui change l'eau en acétone Yannick Bénard
Celui qui fait parler la poudre, au BRGM, François Pillard

Ce travail de trois ans
C'est aussi le résultat d'un chaleureux environnement :
Grâce à Marie-Hélène pour le café toujours prêt
Avec Joël pour se changer les idées en discutant volier

*Mais si l'on préfère la savoie
Nicole vous montre la voie*

*Ceux du bureau 122
Il ne sont pas qu'un peu :
Partis depuis déjà trop longtemps et tous si loin
il y a eu Marilda, Valou, Miguel et Sébastien
Mais il reste Christine, pas si chite
Une de mes lectrices favorites
Et Florence
Heureusement que j'y pense
Dans le coin fumeur : Sidonie
Et (elle fume aussi) sa mini*

*Il y a aussi toutes les mamans
Si souvent inquiètes pour mes enfants :
Gwenaëlle, une lectrice elle aussi
Vali, l'autre des Valéries
Ainsi que Aline
Et je pense, qu'on peut le dire, Corinne
A l'étage, Sylvia
Viva Italia
Catherine, c'est plutôt à Maurepas
que je la vois*

*Il y a aussi les papas
Ne les oublions pas :
Erwann qui au labo passe trop de temps
Pour son petit Nathan
Michel pape de la pétro-
Sac-à-dos
Olivier, celui de Sylvia
Et Olivier celui de la miss Dia
A part les papas d'autres mecs ?
Il y a quand même Fred, le roi de L^AT_EX
Jean Reynald, le hacker
Qui connaît les transformées de Laplace par cœur
Dimitri dont le souvenir est désormais gravé
Dans mon ... CD
Philippe l'un des vrais autochtones
De cette université bretonne
Un Marc pour tout ce qui est halieutique
Un autre pour ce qui est ornithologique*

*Et je pense enfin à mes chers parents
Qui ont traqué la virgule courageusement*

... Et j'en oublie
C'est inouï

★ ★ ★

Elyane, Gabriel et Nathan. Je vous ai dédié ce travail car vous représentez plus que tout le reste pour moi. Cependant je devrais aussi vous citer avant tous les autres dans cette page de remerciements. Je sais combien vous avez fait de concessions pour me permettre de terminer ce manuscrit. Je crois que nous célébrons ici la fin d'un travail commun : alors champagne et champony !

Table des matières

I Etat des connaissances sur les formes et la mobilité du phosphore

7

1 Généralités sur le phosphore et ses caractéristiques chimiques	9
1.1 Points de repère	9
1.2 Caractéristiques chimiques	10
1.3 Les oxacides du phosphore et la chimie des phosphates	12
1.4 Le phosphore dans le règne vivant	14
2 Les formes du phosphore dans les sols et les boues	19
2.1 Le phosphore minéral	19
2.2 Le phosphore organique du sol	22
2.3 Le phosphore adsorbé sur les constituants des sols	23
2.3.1 Les mécanismes d'adsorption	24
2.3.2 Les surfaces réactives vis à vis des ions phosphates	26
2.4 Les formes du phosphore dans les boues	31
2.4.1 Origine du phosphore dans les eaux usées	31
2.4.2 La déphosphatation et la production de boues	32
2.4.3 Teneurs et formes du phosphore dans les boues d'épuration	36
3 Mobilité et bio-disponibilité du phosphore dans les sols et les boues	41
3.1 Teneurs en phosphore dans la solution des sols et besoins des plantes	41
3.2 Dissolution et précipitation	42
3.3 Dynamiques de l'adsorption et de la désorption du phosphore . .	45
3.3.1 Généralités	45
3.3.2 Définitions	46
3.3.3 Modèles moléculaires de complexation de surface: théorie de la double couche diffuse et modèle à triple couche .	47
3.3.4 Modèle thermodynamique de l'adsorption d'ions	54
3.3.5 La représentation des isothermes d'adsorption en science des sols	64
3.3.6 Aspects cinétiques des phénomènes de sorption	66

3.4	Le caractère « assimilable » du phosphore et la notion de « bio-disponibilité »	70
3.4.1	Les stratégies d'absorption et de rétention du phosphore utilisées par les plantes	70
3.4.2	Les mycorhizes	71
3.4.3	La notion de phosphore assimilable	73
3.4.4	La bio-disponibilité du phosphore	73
3.4.5	La redéfinition du phosphore bio-disponible à partir de la dilution isotopique du ^{32}P	74
3.4.6	Phosphore assimilable ou bio-disponible des boues de station d'épuration	77

II Matériel et méthodes employés

79

4	Choix des boues étudiées et d'un site d'expérimentations.	81
4.1	Origines et types de boues étudiées	81
4.1.1	Critères de choix	81
4.1.2	Les stations retenues et les prélèvements effectués	83
4.2	Description du site expérimental	86
5	Techniques analytiques	93
5.1	Analyse du phosphore dissout par la méthode céruléo-molybdique	93
5.1.1	Principe de la méthode	93
5.1.2	Limites et précisions de la méthode	95
5.2	Analyse des ions en solution par électrophorèse capillaire	99
5.2.1	Principe de la méthode	99
5.2.2	Méthode analytique	101
5.2.3	Précision des mesures	102
5.3	Les autres instruments employés	102
5.3.1	Analyses élémentaires par ICP-MS et ICP-AES	102
5.3.2	Analyse du carbone organique dissous	105
5.3.3	Spectrométrie de fluorescence X et microanalyse	105
6	Caractérisation des boues et spéciation du phosphore	109
6.1	Etude de la composition des boues	109
6.1.1	Etude de l'homogénéité d'un produit par fluorescence X .	109
6.1.2	Analyses multi-élémentaires sur toutes les boues.	110
6.2	Recherche des formes minérales des boues par diffraction des rayons X et microanalyse X	111
6.2.1	Diffraction des rayons X	111
6.2.2	Cartographie au MEB et microanalyse X	111
6.3	Spéciation du phosphore par le biais d'extractions chimiques séquentielles	112

6.3.1	Principe des extractions chimiques séquentielles	112
6.3.2	Les limites des extractions séquentielles	113
7	Détermination expérimentale de la mobilité et de la bio-disponibilité des boues	121
7.1	Réalisation d'isothermes de désorption	121
7.2	Etude de la cinétique de dilution isotopique du ^{32}P	122
7.2.1	Les produits testés	123
7.2.2	Rappel du principe expérimental	123
7.2.3	Utilisation de la cinétique d'échange isotopique comme mode d'investigation du devenir du phosphore des boues .	124
7.3	Essais de cultures en vase de végétation	127
7.3.1	Les boues testées	127
7.3.2	Plantes et mycorhizes	128
7.3.3	Analyses	129
8	Étude de la mobilité du phosphore au champ	131
8.1	Suivi des pertes en phosphore par ruissellement naturel	131
8.1.1	Principe de l'expérience	131
8.1.2	Boues testées et dosages	132
8.1.3	Modalités d'épandage et de suivi	133
8.1.4	Etude de l'évolution des boues sur le terrain	134
8.2	Suivi du ruissellement lors des simulations de pluies intenses . . .	135
8.2.1	Objet de la simulation	135
8.2.2	Site et boues choisies	135
8.2.3	Simulateur de pluie	136
8.2.4	Échantillonnage et analyse	136
 III Résultats discussion		
 139		
9	Caractéristiques des boues et formes du phosphore	141
9.1	Composition chimique des boues	141
9.1.1	Résultat des analyses ICP-AES et ICP-MS	141
9.2	Composition minéralogique des boues	153
9.2.1	Cas des boues de SAINT BRIEUC	153
9.2.2	Cas des boues de THIVERVAL-GRIGNON	157
9.3	Spéciation du phosphore par extractions séquentielles	162
9.4	Synthèse sur la composition des boues	165
10	Mobilité et bio-disponibilité du phosphore des boues	167
10.1	Étude de la mobilité du phosphore par le biais d'isothermes de désorption	167
10.1.1	Cas des boues de SAINT BRIEUC	167

10.1.2	Cas des boues issues de déphosphatation biologique (SAINT BRIEUC et LAON)	172
10.2	Étude de la cinétique de dilution isotopique de ^{32}P	175
10.2.1	Discussion sur les notions de phosphore assimilable et bio-disponible	175
10.2.2	Regard critique sur le « modèle compartimental » et l'expression de $r_s(t)$	176
10.2.3	Proposition d'un formalisme différent pour interpréter la cinétique d'échange du ^{32}P	180
10.2.4	Résultats obtenus sur les échantillons de boues et de sol .	184
10.3	Résultats des essais de culture en présence de boues	190
10.3.1	Mycorhization des poireaux en présence de boue	190
10.3.2	Production de matière sèche	193
10.3.3	Exportation de phosphore	197
10.4	Synthèse sur la mobilité et la bio-disponibilité du phosphore des boues	200
11	Mobilité du phosphore des boues dans l'environnement	203
11.1	Étude des pertes en phosphore induites par le ruissellement naturel	203
11.1.1	Intensité du ruissellement	203
11.1.2	Pertes en phosphore dans les eaux de ruissellement	205
11.1.3	Concentrations en phosphore dissous et acquisition des caractéristiques chimiques de l'eau de ruissellement	210
11.1.4	Evolution des caractéristiques chimiques des boues à la surface du sol	214
11.2	Étude des pertes en phosphores induites par un épisode pluvieux intense simulé	218
11.2.1	Conséquences des apports de boues liquides sur le ruissellement, l'érosion et les pertes en phosphore	219
11.2.2	Fraction assimilable du phosphore de la matière solide des eaux de ruissellement	250
11.2.3	Composition des sédiments déposés à la surface du sol . .	252
11.3	Synthèse sur les pertes en phosphore dans l'environnement	258
IV	conclusion	261
A	Données annexes relatives à la section « matériel et méthodes »	
	et statistiques relatives à la précision analytique.	299
B	Analyses de caractérisation des boues	309
C	Analyses de la composition de l'eau de ruissellement à Champ Noël	321

Introduction

LE CHIMISTE allemand Justus Von Liebig (1803-1873) fut avec Jean Baptiste Boussingault (1802-1887) à l'origine du développement de la fertilisation en agronomie (Boulaine, 1989). Son ouvrage de 1840, intitulé « *Chimie appliquée à l'agriculture et à la physiologie* », remet en cause la théorie de l'humus¹. Cela valut de nombreuses critiques à l'auteur. Le chimiste suédois Berzelius, notamment, comparait ses idées à « des bulles de savon ».

Cependant, Von Liebig, fut l'un des premiers à comprendre le rôle du phosphore dans l'alimentation végétale. Il préconisait, en effet, le traitement d'os broyés pour obtenir un engrais phosphoré. En outre il avait déjà compris des concepts qui nous serviront dans la suite de ce mémoire. Ainsi, il évoquait la notion d'élément limitant en écrivant :

Von Liebig comprend l'importance du phosphore et le principe de l'élément « limitant » .
--

« *L'élément qui manque totalement ou se trouve en quantité insuffisante empêche les autres combinaisons nutritives de produire leur effet ou, du moins, diminue leur action nutritive.* »

Initialement, son « engrais patenté » était constitué de phosphates de chaux insolubles : Ca_3PO_4 . Von Liebig craignait, en effet, que les formes solubles du phosphore soient « délavées par les pluies ». Cette pratique s'avéra infructueuse. Aussi Von Liebig en vint-il à préconiser le traitement du di-phosphate de calcium par l'acide sulfurique, pour obtenir un phosphate de chaux « primaire » plus efficace en matière de fertilisation (Duby, 1975) Ainsi, il initiait la réflexion sur la disponibilité du phosphore pour les plantes ou « *bio-disponibilité* ». En outre, il avait déjà établi un rapprochement entre la disponibilité du phosphore pour les plantes et le risque de migration en dehors du sol.

Un agronome et riche propriétaire britannique, Sir John Bennet Lawes (1814-1900) repris les préconisations de Liebig. En 1842, il dépose en Angleterre le premier brevet sur une technique de transformation du phosphate tribasique de chaux en phosphate acide. La même année, il crée à DEPTFORD la première manufacture

1. Les agronomes du début du 19^e siècle dont notamment Albrecht Von Thaer (1752-1828) imaginaient que toutes les substances dont la plante avait besoin, y compris le carbone, provenaient du sol, plus précisément de l'humus.

d'engrais dits « artificiels » (Morel, 1996). L'essor de l'agrochimie qui en suivit, fut un progrès considérable pour l'humanité. A la fin du XIX^e siècle, en effet, les teneurs en phosphore des sols s'étaient épuisées, ce qui a pu avoir des conséquences importantes sur l'état de santé des mammifères et des hommes (Boulaine, 1989). Mais depuis 50 ans environ, les teneurs moyennes des sols en phosphore ne cessent de s'accroître dans les pays occidentaux. Ainsi, la fertilisation généralisée en culture intensive a conduit d'une situation de carence à une situation d'excès. Ce contexte nouveau a des répercussions sur la qualité des eaux douces et nécessite de reconsidérer le phosphore comme un « polluant » potentiel.

Le phosphore, facteur limitant l'eutrophisation des eaux douces superficielles.

La notion de facteur limitant intervient désormais dans la stratégie de maîtrise de la production des milieux aquatiques naturels (rivières et lacs). Dans les eaux continentales, les végétaux supérieurs et les algues constituent le compartiment des producteurs primaires. Leur développement est conditionné par :

- la température ;
- l'éclairement ;
- la salinité et la dureté du milieu ;
- les oligo-éléments dont le magnésium (constituant de la chlorophylle) ;
- les nutriments dont l'azote, le carbone, le phosphore, la silice et le potassium.

Lorsque les conditions physiques du milieu sont favorables, la disponibilité en excès d'éléments nutritifs est à l'origine d'un développement excessif du compartiment primaire. La production primaire de matière organique dépasse alors la capacité des mécanismes naturels de régulation (consommation et décomposition). L'édifice biologique est ainsi déséquilibré. Cette forme de *dystrophie*, assimilable à une pollution nutritionnelle est appelée *eutrophisation*. Dans les années 1960-1970, l'identification des causes de l'eutrophisation donna lieu à un débat scientifique houleux (Gibson, 1997). Des études de cas montrèrent que l'apport de phosphore suffisait à stimuler le développement de Cyanophycées (Schindler *et al.*, 1971; Schindler et Fee, 1974). De nombreux travaux dont ceux de Vollenweider *et al.* (1974); Vollenweider et Kerekes (1980); Vollenweider (1981) se sont attachés à généraliser ces résultats. Ils confirmèrent le rôle généralement limitant du phosphore dans l'eutrophisation des eaux douces. Dans le cas des eaux salées ou saumâtres, l'azote semble encore contrôler la production (Correll, 1998).

L'eutrophisation des eaux continentales de surface occasionne de nombreux désordres :

- l'accentuation du cycle nycthéral de l'O₂ dissous ainsi que le déséquilibre calco-carbonique de l'eau, accompagné de fortes variations de pH ;
- la production de composés toxiques par les Dinoflagellés en milieu saumâtre et d'hépatotoxines ou de neurotoxines par les Cyanobactéries ;

- une pollution différée lors de la minéralisation des végétaux morts qui s'accompagne de l'appauvrissement du milieu en O_2 et de l'apparition possible de conditions d'anoxie favorables à la production d'ammoniac NH_3 , d'hydrogène sulfuré H_2S et de méthane CH_4 ;
- la dégradation des conditions de production d'eau potable en raison du colmatage des filtres, des variations rapides des caractéristiques chimiques de la ressource ou de l'altération de la qualité organoleptique de l'eau par les géosmines.

Dans une étude « Inter-Agence² » ancienne (1988) les dommages imputés à l'eutrophisation étaient déjà chiffrés à 2 milliards de francs pour la France. Plus de la moitié de cette dépense correspond au surcoût de la production d'eau potable.

Les conséquences de l'eutrophisation ont un poids économique significatif.

L'extension chronique des zones eutrophes en Europe, a conduit le Conseil des Communautés Européennes à préconiser la définition de zones sensibles à l'eutrophisation et la mise en place de dispositifs d'assainissement et d'épuration adaptés³. Ces décisions ont été transcrites en droit français dans la loi sur l'eau⁴ et ses différents textes d'application. Les zones sensibles à l'eutrophisation ont été délimitées par arrêté ministériel⁵, en 1994. Un arrêté complémentaire⁶ fixe les normes de rejets des stations situées en zones sensibles. Elles sont exprimées en termes de rendement épuratoire : 80 à 90 % d'abattement du phosphore total, ou de seuil de concentration dans le rejet : 1 à 2 mg L⁻¹ P.

L'élimination du phosphore des eaux résiduaires est réalisée par voie biologique et/ou physico-chimique (cf. § 2.4). Contrairement à l'azote, la totalité du phosphore ainsi éliminé se retrouve dans les boues, sous-produits de l'épuration. Actuellement, 60 % des boues produites en France sont valorisées en agriculture (Robert, 1996). En raison des normes de rejets s'appliquant au phosphore, les boues épandues dans les zones les plus sensibles à l'eutrophisation sont donc enrichies en phosphore. La réglementation afférant à l'épandage de boues s'est longtemps inspirée de la norme AFNOR NF U 44-041 (Juillet 1985). Ce texte proposait un calcul de dimensionnement de plan d'épandage fondé sur les besoins des plantes en azote. Toutefois, il indiquait déjà que cette pratique conduisait à un apport en phosphore supérieur aux besoins des cultures. Il convenait donc de tenir compte de cet excès les années suivantes. L'arrêté du 8 Janvier 1998⁷ est plus précis. Il indique que la quantité

Dans les zones sensibles à l'eutrophisation, le traitement du phosphore dans les eaux résiduaires conduit à l'épandage de produits plus riches en phosphore.

2. Etude réalisée à l'initiative des 7 agences nationales de l'eau, établissements publics de l'Etat à caractère administratif, chargés de l'aide technique et financière aux opérations d'intérêt général au service de l'eau et de l'environnement.

3. Directive n° 91/271/CEE, du 21 Mai 1991, relative au traitement des eaux usées urbaines résiduaires.

4. Loi n° 92-3 du 3 Janvier 1992, sur l'eau.

5. Arrêté du 23 Novembre 1994 portant sur la délimitation des zones sensibles, pris en application du décret n° 94-469 du 3 Juin 1994.

6. Arrêté du 22 Décembre 1994, fixant les prescriptions techniques relatives aux ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées.

7. Arrêté du 8 janvier 1998, fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles, pris en application du décret n° 99-1133 du 8 décembre 1997,

d'application de boues :

« est calculée sur une période appropriée par rapport au niveau de fertilité des sols et aux besoins nutritionnels des plantes en éléments fertilisant, notamment le phosphore et l'azote ... »

Cependant, cette réglementation laisse place à l'interprétation, quand il s'agit de calculer la part du phosphore des boues effectivement utilisée par les plantes. Pour garantir une fertilisation suffisante, l'année de l'épandage et en l'absence d'autres apports, il conviendrait d'apporter une quantité de phosphore supérieure à la capacité d'exportation des plantes. Cependant, la pollution diffuse d'origine agricole

Tableau 1 – Calcul théorique de la surface annuelle d'épandage nécessaire pour une station d'épuration de 10 000 EQH. L'EQH ou équivalent habitant est une mesure de charge de pollution. Il se réfère généralement à la charge organique des effluents à traiter : on considère qu'un habitant génère en moyenne 60 g j^{-1} de DBO₅ (Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours).

Cas d'une station de 10 000 EQH (environ $2000 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$)			
Charge de pollution en entrée			
DBO ₅	/ kg j^{-1}	600	
N	/ kg j^{-1}	120	
P	/ kg j^{-1}	40	
		Sans déphosphatation	Avec déphosphatation
Caractéristiques des boues produites			
Production			
Matière sèche	/ kg j^{-1}	510	665
N	/ kg j^{-1}	25	25
P	/ kg j^{-1}	8	32
Concentration			
N	/ g kg^{-1}	49	38
P	/ g kg^{-1}	16	48
Dimensionnement du plan d'épandage			
Calcul fondé sur N	/ ha an^{-1}	61	
Calcul fondé sur P	/ ha an^{-1}	67	268

est souvent mise en cause dans l'eutrophisation des eaux de surface en milieu rural (voir chapitre 3). Dans les zones d'excédents structurels, il faut donc envisager une limitation des apports en phosphore. Aussi, dans certaines régions, les autorités locales préconisent-elles des épandages proportionnels aux capacités d'exportation en phosphore. Ce choix a des conséquences très sensibles sur le coût d'élimination des déchets, notamment dans le cas des stations équipées d'un traitement de déphosphatation. En effet, la prise en compte de la totalité du phosphore des boues conduit alors à multiplier la surface d'épandage par 4 par rapport au calcul fondé sur la capacité d'exportation en azote. C'est ce qu'illustre le tableau 1, avec pour hypothèses : une production par équivalent-habitant de $4 \text{ g j}^{-1} \text{ EQH}^{-1} \text{ P}$, une capacité d'exportation de $150 \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1} \text{ N}$ et $100 \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ soit $44 \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1} \text{ P}$.

Le dimensionnement de l'épandage en fonction de la capacité d'exportation des plantes en phosphore se traduit par des contraintes d'exploitation importantes.

L'ajustement idéal des apports de boues est un compromis entre la satisfaction des besoins des plantes et la limitation du risque de transfert de phosphore vers les eaux continentales. Il suppose la connaissance de la « bio-disponibilité » réelle du phosphore des boues et de sa mobilité dans l'environnement. C'est l'objet des travaux présentés dans ce mémoire intitulé « **Devenir du phosphore apporté sur les parcelles agricoles** », qui se limite essentiellement au cas **des boues de stations d'épuration urbaines**.

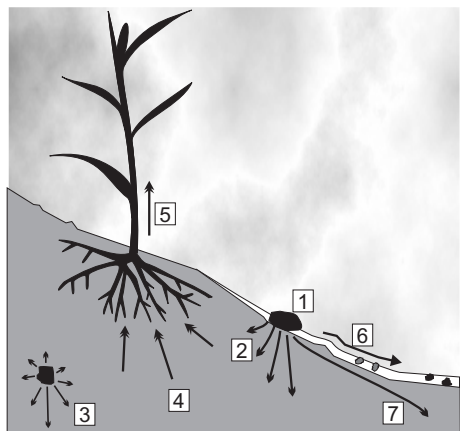


Figure 1 – Les différents aspects du transfert du phosphore des boues.

Les étapes possibles du transfert du phosphore des boues vers les eaux de surfaces sont schématisées à la figure 1. Après épandage, le phosphore des boues [1] est susceptible de migrer dans le sol, par lixiviation ou diffusion [2 et 3] au sein de la solution du sol. Une part des nutriments ainsi libérés peut se fixer sur les particules constitutives du sol par adsorption ou précipitation [4]. Une fraction du phosphore apporté est aussi mobilisée par les plantes [5]. L'objet de l'épandage est de favoriser ce prélèvement conditionné par la « bio-disponibilité » du phosphore de la boue ou du sol. Cependant, une partie du phosphore du sol ou des boues peut être transférée aux eaux continentales de surface, au cours de précipitations. L'entraînement par l'eau de ruissellement concerne le phosphore soluble, mais aussi les particules de sol ou de boues [6]. Cependant le transfert peut aussi s'effectuer sous forme soluble par écoulement « hypodermique » [7].

Le recensement qui précède, servira de trame à l'organisation de ce mémoire. Ainsi, de façon conventionnelle, nous aborderons successivement :

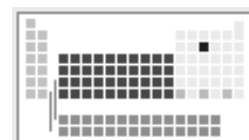
- la position du problème à partir de l'état des connaissances relatives aux formes du phosphore dans les sols et dans les boues ainsi qu'à la pollution phosphorée d'origine agricole ;
- les moyens expérimentaux et analytiques mis en œuvre au cours de la thèse ;
- l'exposé des résultats obtenus et leur discussion ;

Cependant, au cours de chacune de ces parties, les aspects successifs du devenir du phosphore seront abordés. La mobilité du phosphore des boues et des sols sera d'abord appréciée en fonction de ses formes (spéciation). Les phénomènes de dissolution, de désorption et d'adsorption seront ensuite abordés. L'étude de la « bio-disponibilité » du phosphore complètera cette approche. Enfin le risque de transfert à l'échelle de la parcelle agricole sera décrit. L'échelle du bassin versant, où le transport des polluants est contrôlé par des phénomènes hydrologiques complexes ne sera pas abordée dans ce mémoire.

Première partie

*Etat des connaissances sur les
formes et la mobilité du
phosphore*

Généralités sur le phosphore et ses caractéristiques chimiques



1.1 Points de repère

LA DÉCOUVERTE du phosphore remonte à 1669, On la doit à l'alchimiste hambourgeois Hennig Brandt (... –1669). C'est probablement le seul élément isolé initialement dans de la matière organique animale¹, puis végétale (Greenwood et Earnshaw, 1984). Il n'a été identifié dans l'apatite qu'en 1779 par Torben Bergman (1735–1784) et Joseph Louis Proust (1754–1826). Le procédé de H. Brandt fut amélioré par Robert Boyle (1627–1691). La variété allotropique du phosphore qu'il synthétisait était le « phosphore blanc » (α -P₄). La surface d'un cristal de phosphore blanc s'oxyde lentement en présence de vapeur d'eau, produisant une chimiluminescence. Robert Boyle s'inspira de cette observation pour nommer l'élément : « *aerial nocticula* ». Le terme de phosphore (du grec $\phi\omega\varsigma$: lumière et $\phi\omega\rho\omicron\varsigma$: qui apporte) s'imposa rapidement.

Le phosphore est le 11^e élément, par ordre d'abondance, dans les roches crustales. Sa concentration moyenne y est évaluée à 1120 ppm selon Greenwood et Earnshaw (1984). Vidal (1994) donne une concentration de 380 ppm pour la croûte continentale moyenne. Il y a donc enrichissement par rapport aux 48 ppm dans le manteau primitif et 39 ppm dans les MORB² (Anderson, 1989). Cox (1989) propose une compilation de valeurs légèrement différentes présentée au tableau 1.1.

La schiebersite ainsi que la perryite, phosphures de formules respectives (Fe, Ni)₃P et (Ni,Fe)₅(Si,P)₂, ont été observées dans les sidérites³ (Reed, 1968). Cependant, les minéraux phosphatés terrestres connus ne comportent que des orthophosphates (degré d'oxydation du phosphore : V). Près de 200 espèces minérales ont été recensées. Cependant, la famille des apatites est la mieux représentée. Il s'agit de

1. H. Brandt aurait isolé le phosphore par concentration et réduction d'urine.
 2. Mid-Oceanic Ridge Basalts
 3. Météorites constituées essentiellement d'un alliage de fer et de nickel.

Tableau 1.1 – Valeurs moyennes des abondances du phosphore selon Cox (1989)

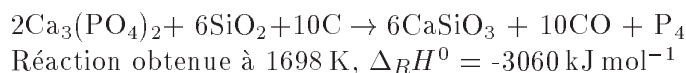
	Abondance en ppb	
	en poids	en atomes
Univers	7 000	300
Soleil	7 000	300
Météorites carbonatées	1 100 000	700 000
Roches crustales	1 000 000	700 000
Eau de mer	70	14
Eau douce	20	0.6
Corps humain	11 000 000	2 200 000

minéraux de formule idéale : $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$. Les plus courants sont : l'hydroxyapatite ($\text{X}=\text{OH}$), la fluoroapatite ($\text{X}=\text{F}$) et la chloroapatite ($\text{X}=\text{Cl}$). Les principales réserves mondiales de phosphates (environ $5,7 \cdot 10^9$ tonnes P) sont constituées de phosphorite, roche phosphatée constitué essentiellement de fluoroapatite.

1.2 Caractéristiques chimiques

P : trivalent à l'état fondamental mais pentavalent en règle générale

Le phosphore est un élément du groupe 15 (V_A) dans la classification périodique des éléments (figure 1.1). Il possède par conséquent la couche de valence : $3s^2 3p^3$. Il est donc trivalent à l'état fondamental. Cependant la molécule de PCl_5 est souvent citée comme exemple d'exception à la règle de l'octet dans le modèle de Lewis (Bernard, 1994). Pour en expliquer l'existence, on invoque une modification de la structure électronique fondamentale $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$ qui passe à l'état excité $[\text{Ne}]3s^1 3p^3 3d^1$. Ce phénomène n'est possible qu'à partir des éléments de la troisième période qui possèdent des orbitales d . On parle alors « d'expansion de l'octet » dans le modèle de Lewis. Le procédé industriel de fabrication produit du tétraédro-tétraphosphore (degré d'oxydation 0) suivant la réaction :



Il y a au moins 8 variétés allotropiques de phosphore pur selon le degré de caténation (Liebau et Koritning, 1970). Le phosphore blanc (α cubique, β hexagonal) est constitué de tétraèdres P_4 (figure 1.2). Le phosphore noir orthorhombique ou rhomboédrique est constitué de feuillets plissés associés entre eux par des liaisons de Van der Waals. Le phosphore rouge est constitué de chaînes de tétraèdres polymérisés. Moins réactif que le phosphore blanc et non-toxique, il est utilisé par l'industrie.

La modification de la structure électronique fondamentale explique aussi les nombreux degrés d'oxydation possibles de l'élément (tableau 1.2). Ainsi, de nombreuses classes de composés du phosphore sont synthétisées.

- Les *phosphures* sont des composés binaires entre un métal et le phosphore. Il sont connus dans un grand nombre de rapports stœchiométriques : de M_4P à

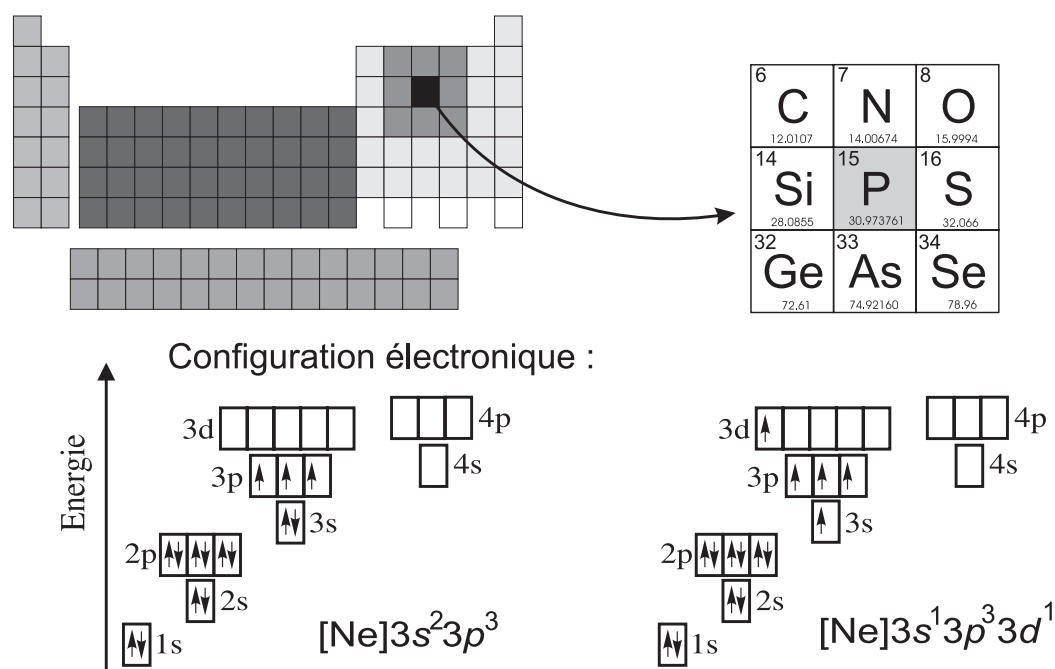


Figure 1.1 – Le phosphore dans la classification de Mendeleïev.

MP₁₅.

- Les *phosphines* ont pour formule P_nH_{n+2} où $n \in [1,6]$. Le plus connu de ces composé est PH_3 , poison violent. Il est utilisé industriellement pour réaliser l'hydrophosphorylation de l'acide formique.
- Les *halogénures* sont des associations avec les halogènes, sous les formes P_2X_4 , PX_3 et PX_5 ainsi que PX_2Y et PX_2Y_3 . Les plus importants : PCl_3 et PCl_5 , sont largement employés dans l'industrie chimique. Ils servent notamment à la fabrication de pesticides.
- Les *Oxohalogénures* de phosphore illustrent la propension du phosphore (III) à s'oxyder en phosphore (V), en présence d'oxygène. Ainsi PCl_3 forme rapidement $POCl_3$ à l'air.
- Les *oxydes, sulfures et oxosulfures* de phosphore comptent parmi les compo-

Tableau 1.2 – Les degrés d'oxydation du phosphore.

-III	-II	0	I	III	V
P^{3-}	P_2H_4	P_4	$H(PH_2O_2)$	P_4O_6	P_4O_{10}
Anion phosphure	Diphosphane	Tétraédro-tétraphosphore	Acide phosphinique	Hexaoxyde de tétraphosphore	Décaoxyde de tétraphosphore
PH_3		P^∞		$H_2(PO_3)$	H_3PO_4
Phosphine		Phosphore rouge ou noir		Acide phosphonique	Acide ortho-phosphorique

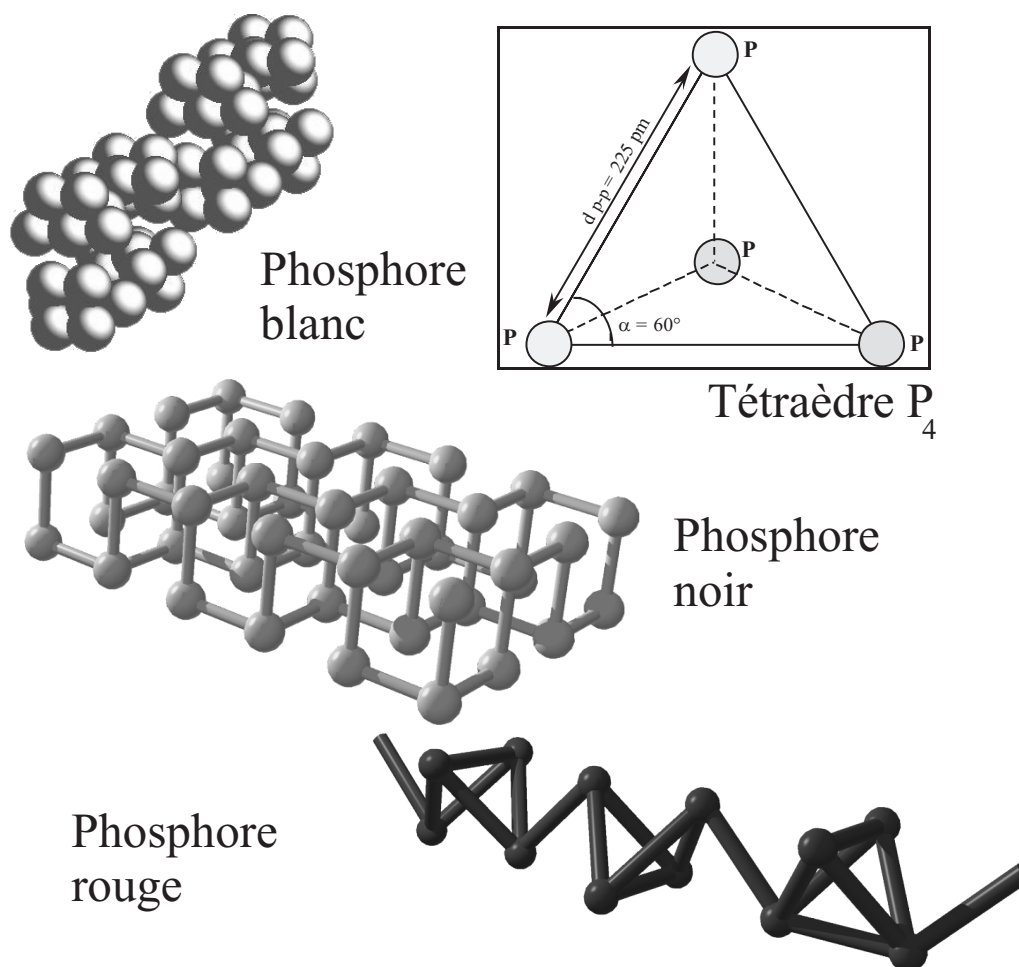


Figure 1.2 – Structure des phosphores blancs, rouges et noirs.

sés les plus importants (Greenwood et Earnshaw, 1984). P_4O_{10} est employé comme agent déshydratant.

- Les *oxacides* de phosphore dont l'acide phosphorique constituent pour nous la classe la plus intéressante. Quelques aspects de la chimie de ces composés sont détaillés au paragraphe 1.3.
- Les *composés nitro-phosphorés* dont les polyphosphazènes semblent avoir un intérêt dans l'industrie du plastique.

1.3 Les oxacides du phosphore et la chimie des phosphates

Les oxacides de phosphore sont plus nombreux que ceux de tous les autres éléments. Seul le silicium possède plus d'oxyanions que le phosphore (Greenwood et Earnshaw, 1984). Tous les atomes de phosphore des oxacides ont une coordinence

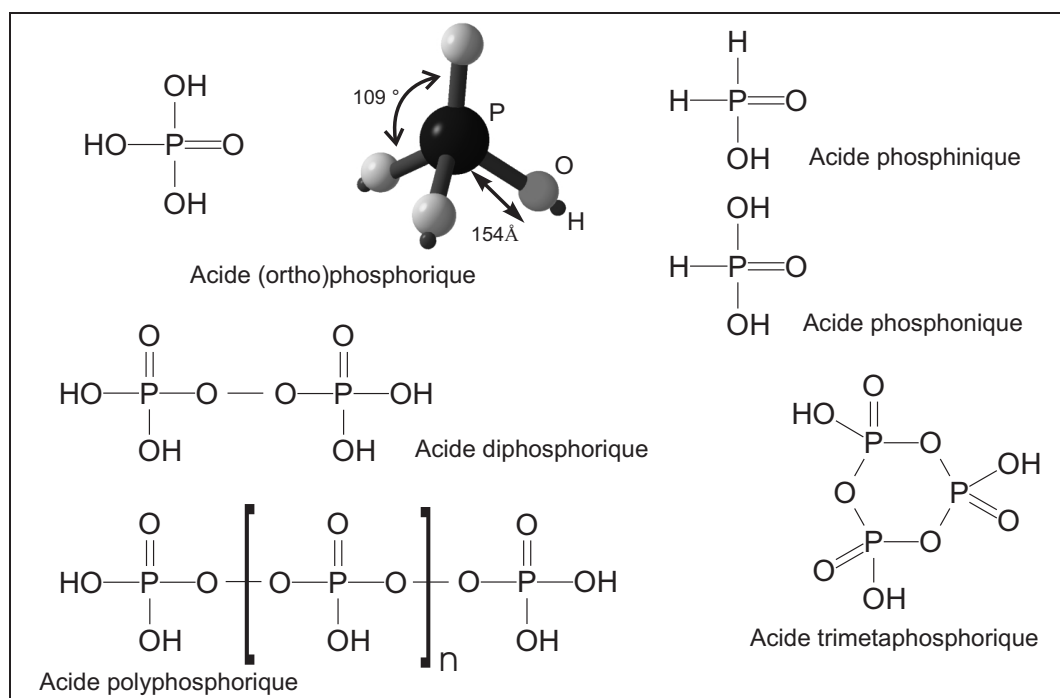


Figure 1.3 – Quelques exemples d'oxacides de phosphore.

4 et possèdent au moins une double liaison $\text{P}=\text{O}$. Le groupement PO_4^{3-} est appelé groupement phosphate. En chimie physique, la structure tétraédrique PO_4^{3-} est interprétée comme le résultats de plusieurs phénomènes :

- le passage à la configuration $[\text{Ne}]3s^13p^33d^1$;
- l'hybridation des orbitales sp^3 qui explique la forme tétraédrique du groupement ;
- la formation de liaisons σ entre les orbitales hybrides sp^3 du phosphore et les orbitales $2p$ de l'oxygène ;
- enfin, la formation d'une liaison π par recouvrement de l'orbitale p restée libre sur l'un des oxygènes et de l'orbitale d du phosphore.

Dans les oxacides tous les groupements phosphates comportent un groupe $\text{P}-\text{OH}$ ionisable et la caténation est le résultat de liaisons $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ ou $\text{P}-\text{P}$ (figure 1.3). Ils comportent donc des liaisons $\text{P}-\text{O}(\text{—Me ou H})$ dont la distance moyenne varie entre 1,43 Å et 1,56 Å, ainsi que des liaisons de type $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, dont la distance est comprise entre 1,49 Å et 1,60 Å. Les acides poly-phosphoriques se dépolymérisent rapidement dans l'eau. Ainsi, l'acide phosphorique est la seule forme soluble du phosphore présente dans les eaux naturelles. La figure 1.4(a) montre en effet que seule la forme oxydée P(V) existe dans les conditions de stabilité de l'eau. L'acide phosphorique est un triacide. Il se dissocie selon la séquence suivante :



La figure 1.4(b) illustre la prédominance relative de formes selon le pH,dans les conditions standard. Dans les sols non carbonatés, les formes H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} sont prédominantes.

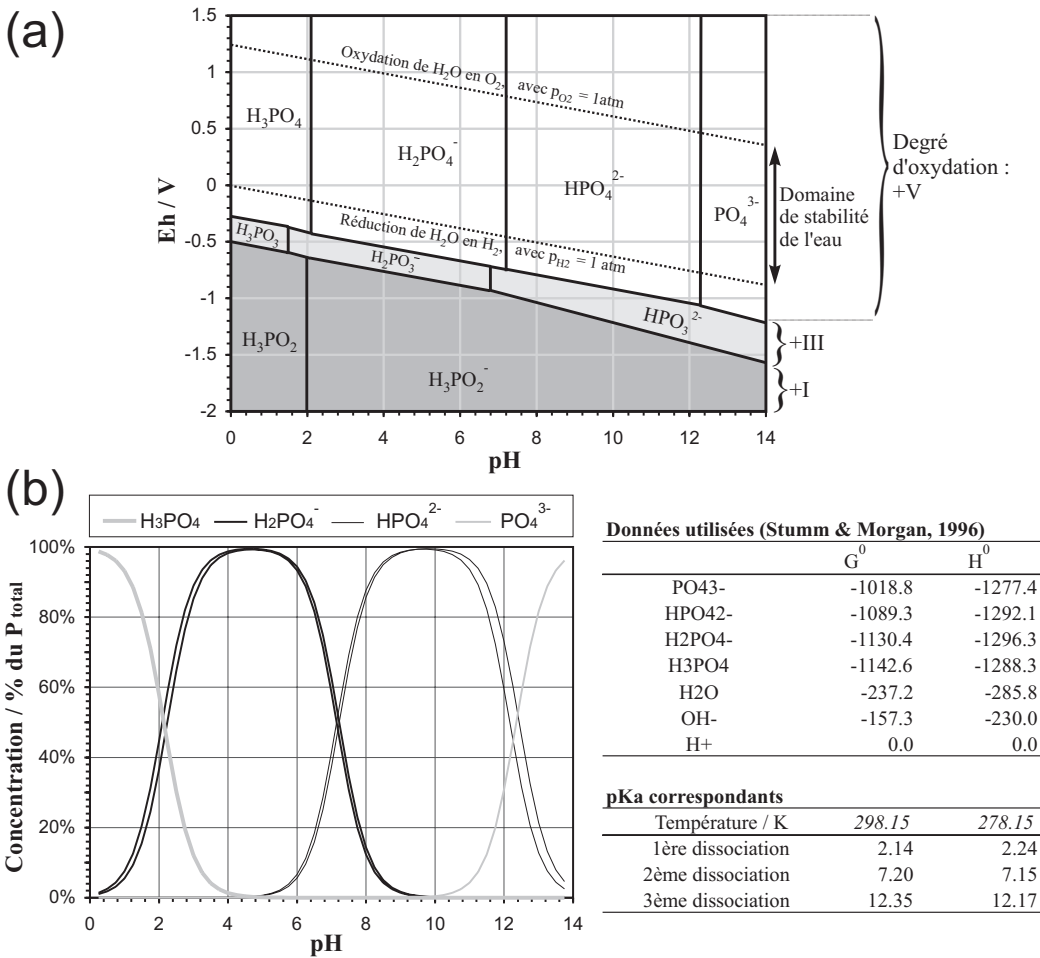


Figure 1.4 – (a) Stabilité des oxacides de phosphore selon les conditions de pH et le potentiel d’oxydo-réduction du milieu – Données employées sont issues de compilations réalisées par Lindsay (1979); Stumm et Morgan (1996) – (b) Dissociation de l’acide phosphorique dans l’eau à 25 °C et 1 atm.

1.4 Le phosphore dans le règne vivant

Le phosphore est le cinquième élément composant la matière vivante (figure 1.5). Chez les animaux supérieurs, il entre dans la composition des os et des dents. L’émail dentaire est formé d’hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Il peut se transformer par « fluoruration » en fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, plus résistante. Les os seraient formés d’une solution solide d’hydroxyapatite et de dahlite $(\text{Ca},\text{Na})_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Le phosphore est surtout un composant essentiel de la matière organique. Il entre

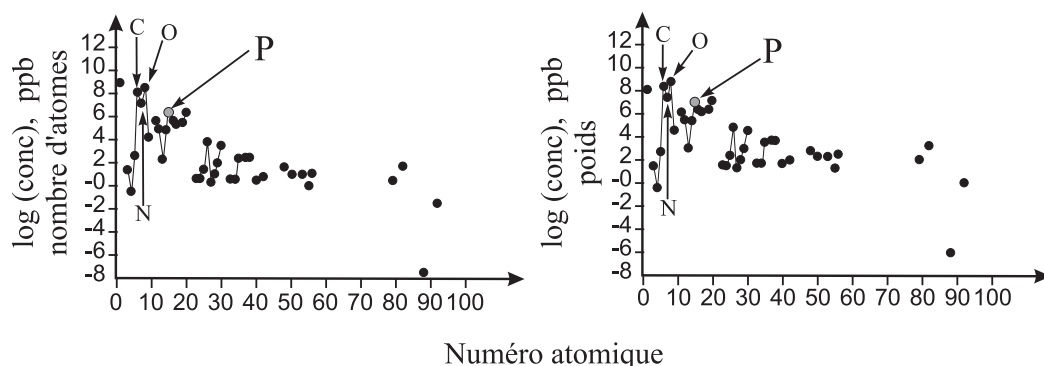
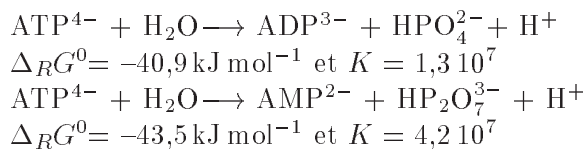


Figure 1.5 – Abondance du phosphore dans la composition moyenne des Mammifères, selon Cox (1989).

notamment dans la composition des acides nucléiques : ADN et ARN, qui forment le patrimoine génétique des cellules. Un brin d'ADN est constitué d'un polymère de diesters de phosphates. La figure 1.6 illustre schématiquement l'enchaînement de bases aminées sur un brin de la double hélice d'ADN (Williams et Fraústo da Silva, 1997). Le phosphore y représente environ 11 % du poids de la molécule.

Le phosphore est aussi un composant de l'*adénosine triphosphate* (ADP) et de la *nicotinamide adénine dinucléotide* (NAD). Ces molécules jouent un rôle fondamental dans le métabolisme cellulaire. L'ATP est une molécule relativement instable. Son hydrolyse est une réaction exothermique et produit de l'*adénosine di- ou mono-phosphate* (ADP ou AMP). A 25°C et pH=7,4, les réactions sont les suivantes (Greenwood et Earnshaw, 1984) :



L'ATP est un vecteur d'énergie dans la cellule. Son hydrolyse est associée à des centaines de réactions métaboliques. La NAD est une coenzyme des déshydrogénases. L'ensemble enzyme–NAD catalyse l'oxydation des substrats carbonés. En effet, le couple NAD^+/NADH possède un potentiel d'oxydo-réduction fortement négatif : $E^0 = -0,32 \text{ V}$. NAD^+ peut ainsi s'associer à un ion hydrure et transporter ainsi des électrons de grande énergie (Genevès, 1989). Les déshydrogénases à NAD sont ainsi impliquées dans toutes les dégradations cataboliques, telles que la respiration ou les fermentations (Williams et Fraústo da Silva, 1997).

Enfin, le groupement phosphate constitue la partie polaire des phospholipides. Ces molécules sont constitués d'un diester de phosphate et de deux chaînes carbonées. Le groupement PO_4 est hydrophile. En revanche, les longues chaînes lipidiques sont hydrophobes. Les phospholipides sont ainsi, avec les protéines membranaires, les principaux constituants du plasmalemm cellulaire (1.7).

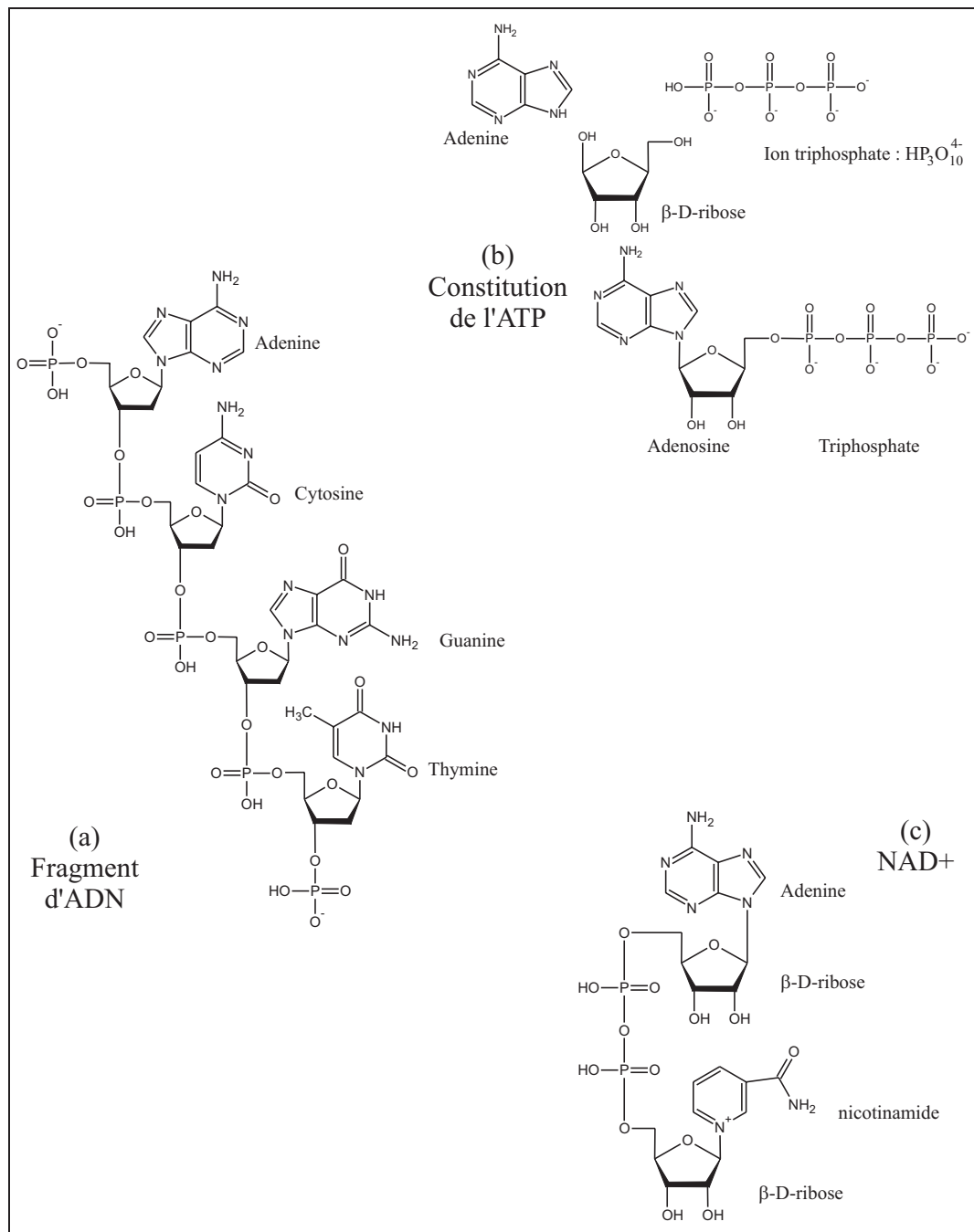


Figure 1.6 – Place du phosphore dans la composition de l'ARN, de ATP et dans la NAD⁺.

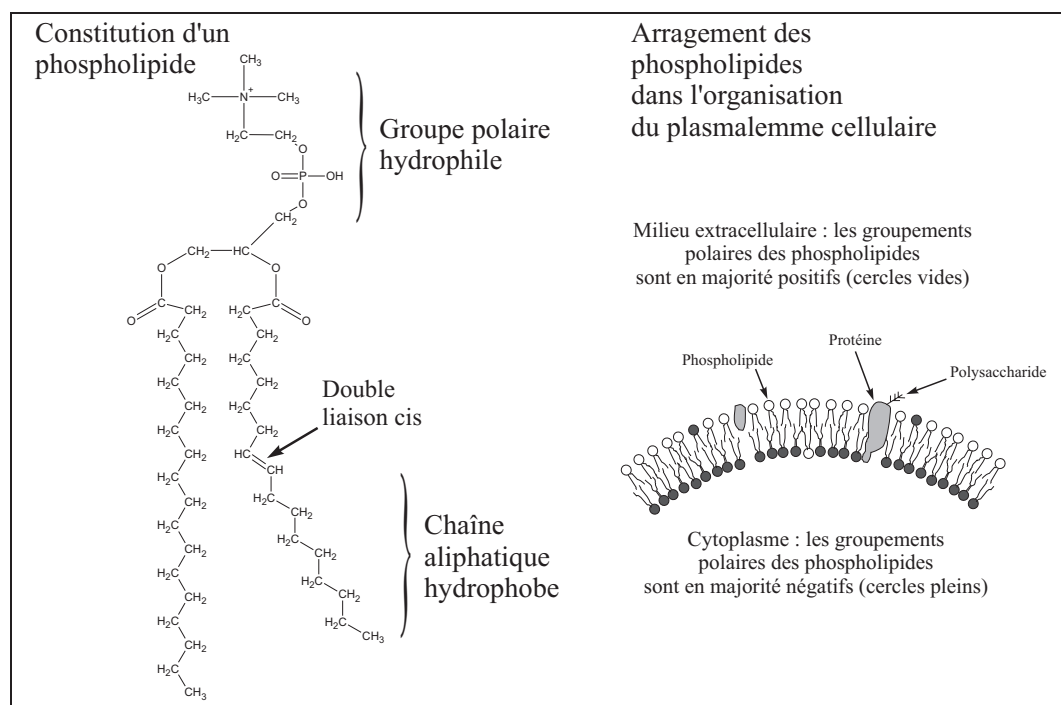
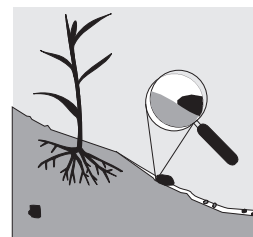


Figure 1.7 – Les phospholipides et la constitution du plasmalemm cellulaire.

Les formes du phosphore dans les sols et les boues



2.1 Le phosphore minéral

Les concentrations en phosphore dans les sols s'échelonnent de $100\text{ mg kg}^{-1}\text{ P}$, pour les sols sableux du Sahel, à $3000\text{ mg kg}^{-1}\text{ P}$ dans les cas extrêmes (Bonneau et Souchier, 1994). Le phosphore du cycle géochimique naturel provient de l'altération des roches (Larsen, 1967). Il est présent en quantité variable dans les minéraux silicatés et, surtout, il entre dans la composition de près de 200 minéraux phosphatés.

On retrouve une partie des minéraux des roches mères dans les sols : ce sont les minéraux *primaires ou hérités*. Au cours de l'altération, le phosphore est libéré dans l'eau du sol par dissolution. Il est alors susceptible de précipiter pour former des minéraux *secondaires ou néoformés*. Les rayons des ions P^{5+} et Si^{4+} sont très similaires (respectivement 40 pm et 38 pm). Aussi, dans les minéraux silicatés, la substitution de Si^{4+} par P^{5+} est commune (Landergren, 1954). Il s'agit alors de minéraux hérités. Le phénomène est très marqué dans les zircons ZrSiO_4 . Koritnig (1965) a montré que la polymérisation des associations $(\text{Al,Si})\text{O}_4$ était défavorable à la substitution de la silice dans les tétraèdres. Parfois les minéraux silicatés présentent des micro-inclusions d'apatite. Koritnig (1965) a calculé la teneur moyenne des silicates les plus cou-

Silicates	Concentration / ppm P	
	Moyenne	Intervalle de variation
Feldspaths	131	5 à 1000
Amphiboles	77	24 à 180
Pyroxènes	81	18 à 630
Olivines	223	48 à 517
Micas	86	48 à 332
Grenats	185	41 à 560
Quartz	9	0,005 à 42
Calcédoine	32	23 à 47
Opale	62	31 à 173

Tableau 2.1 – Abondance du phosphore dans les principaux silicates, selon Koritnig (1965).

rants à partir de 140 échantillons. Ses résultats sont repris dans tableau ci-contre. Dans des plagioclases et des feldspaths alcalins, des concentrations d'environ 1000 ppm ont été observées (Ribbe et Smith, 1966). De même, Probert (1983) rapporte des concentrations de l'ordre de 500 ppm pour des feldspaths potassiques de limons d'Adélaïde. Longtemps, l'altération de ces minéraux a été considérée comme le résultat de processus d'hydrolyse chimique. Cependant, un intérêt croissant est accordé aux processus biotiques microbiens. Bennett *et al.* (1998) ont montré que des feldspaths riches en phosphore étaient fortement colonisés par des populations bactériennes, en milieu carencé en phosphore. La colonisation des surfaces est alors susceptible d'accroître le taux de dissolution des minéraux d'un facteur 100, par rapport aux feldspaths exempts de phosphore.

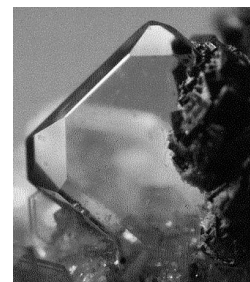


Le principal minéral phosphaté des sols est l'apatite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, où X représente OH, F ou Cl (§1.1). La fluoroapatite est la forme la mieux représentée dans les roches ignées et métamorphiques. Occasionnellement, Na et Mg peuvent se substituer à Ca. De même la substitution de certains groupements phosphates par des carbonates CO_3^{2-} conduit à de nombreuses apatites carbonatées. Dans un environnement calcaire, l'apatite est un minéral très stable et se présente souvent dans la taille des sables, ce qui la rend aisément reconnaissable (Frossard *et al.*, 1995). Dans ce type de sol, l'apatite est à ce point prépondérante qu'il est difficile d'y distinguer les minéraux hérités des formations pédogénétiques. En effet, c'est un minéral facile à synthétiser à basse température, en milieu alcalin. La solubilité de l'apatite sera abordée dans le chapitre 3. Dans les sols plus acides, l'apatite est fréquemment présente sous forme d'inclusions minérales (Norrish et Rosser, 1983).

Dans les sols non carbonatés, à faible teneur en calcaire, de nombreux auteurs mettent en évidence une forte corrélation entre les teneurs en fer ou en aluminium et les teneurs en phosphore. Cette relation peut traduire l'adsorption du phosphore sur des phases minérales plus ou moins bien cristallisées du fer et de l'aluminium. C'est l'objet du paragraphe 2.3. Cependant, l'existence de minéraux de phosphates de fer, d'aluminium ou de manganèse est mise en évidence dans de nombreux sols. Ainsi, Van Riemsdijk *et al.* (1975) illustrent les conditions de formation de la sterretite $(\text{Al}(\text{OH})_2)_2\text{HPO}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. De même Jonasson *et al.* (1988) évoquent la formation de tenticite $\text{Fe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et Martin et Fitzwater (1988) le griphite $\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Enfin, Lindsay *et al.* (1989) proposent un modèle de formation de la strengite $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de la variscite $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ces différents auteurs considèrent généralement que ces phases minérales sont néoformées dans les sols. Le phosphore libéré dans le sol par les minéraux primaires, sous forme de phosphates solubles, réagirait initialement avec les oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium. Cette réaction initiale relève de l'adsorption et sera évoquée au paragraphe 2.3. Ensuite, la diffusion des phosphates au sein du réseau cristallin conduit à des composés cryptocristallins Fe-P ou Al-P, précurseurs des minéraux

cités. Notons que certains auteurs ont mis en doute la possibilité de formation spontanée de strengite ou de variscite (Ryden et Pratt, 1980; Norrish et Rosser, 1983). La cristallisation de ces minéraux suppose en effet des concentrations en P peu réalistes dans les sols.

La monazite $(\text{Ce,La,T})\text{PO}_4$ ainsi que le xénotime YPO_4 constituent des formes rares du phosphore dans les sols. Ils constituent, sous forme de traces, la fraction minérale lourde de sols très variés (Norrish et Rosser, 1983). Ces minéraux sont très stables. Ils se trouvent souvent dans les formations sableuses. Ce sont donc probablement des minéraux hérités. Toutefois, le contrôle des concentrations en terres rares dans les solutions, est assez mal élucidé (Riou, 1999). La possibilité d'une précipitation conjointe de phosphore et de terres rares dans les milieux naturels (eaux ou sol) reste à vérifier.



Cristal de monazite
 $[(\text{La,Ce,Nd})\text{PO}_4]$
 Source : Athena

Norrish (1968) est le premier à avoir identifié des minéraux du groupe des plumbogummites (ou groupe de la crandallite) et à démontrer que ces derniers étaient des minéraux secondaires. Ces minéraux ont ensuite été identifiés dans de nombreux sols. Ils sont généralement associés aux gisements de phosphorites, en Afrique et au Brésil. Le tableau 2.2 indique la formule idéale de quelques composants courants des plumbogummites. Ces structures comportent des sites tétraédriques occupés

Tableau 2.2 – Minéraux de la famille des plumbogummites, d'après Norrish (1968).

Minéral	Formule
Crandallite	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Goyazite	$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Gorceixite	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Florencite	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Plumogummite	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hindsdalite	$(\text{Pb,Sr})\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
Svanbergite	$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
Woothouseite	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
Alunite	$\text{KAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Carphosiderite	$(\text{H}_3\text{O})\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

par P, S ou As. Le fer et l'aluminium se trouvent au sein d'octaèdres. Une dernière position structurale permet d'accueillir un grand nombre de cations. Dans le milieu naturel, l'existence d'une variété pure de cette famille est exceptionnelle. Toutefois, Norrish et Rosser (1983) ont pu mettre en évidence la présence prépondérante

de gorceixite en mesurant à la microsonde les concentrations de Ba et de P, sur un sol des Nouvelles Hébrides. Ces minéraux, une fois formés, apparaissent très stables (au point qu'ils peuvent être isolés par attaque des particules argileuses du sol à l'acide fluorhydrique). Ils renferment, par conséquent, une part du phosphore non-biodisponible du sol.

Par ailleurs, le phosphate semble contrôler la solubilité de certains métaux lourds. Il forme différentes classes de composés avec le zinc, le cuivre et notamment le plomb. Cette propriété est utilisée pour remédier à la pollution des sols au plomb, car les phosphates de plomb qui se forment rendent le plomb inaccessible aux plantes (Sauvé et M^c Bride, 1997). Il s'associe aussi avec l'uranium sous forme d'uranyle-phosphates. Ces minéraux se forment rarement dans les sols naturels.

2.2 Le phosphore organique du sol

La concentration en phosphore organique d'un sol peut varier de quelques traces dans les régions arides à quelques centaines de ppm dans les sols forestiers (Sanyal et De Datta, 1991). Le phosphore organique peut constituer de 29 % à 65 % du phosphore total dans les horizons de surface (Harrison, 1987). Cependant, la nature du phosphore organique demeure mal connue en raison de sa propension à s'associer avec les autres constituants des sols, ce qui en gêne la séparation (Sanyal et De Datta, 1991). Initialement, l'étude de cette fraction du phosphore des sols reposait sur des extractions chimiques. Ces méthodes n'autorisent pas l'identification de la nature des composés extraits. Elles permettent plutôt de qualifier le phosphore organique des sols en fonction de sa sensibilité ou sa résistance à différents extractants (Perrott et Mansell, 1989). Le fractionnement du phosphore organique par extractions chimiques a aussi été employé en préalable à une séparation par chromatographie ou électrophorèse (Anderson, 1980). Mais c'est l'étude de la résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{31}P qui a permis de progresser dans la caractérisation des formes du phosphore organique des sols (Newman et Tate, 1980; Tate, 1984; Condrón *et al.*, 1985, 1990).

Le phosphore organique apparaît essentiellement associé aux acides fulviques de faible poids moléculaire (Condrón et Goh, 1989). Brannon et Sommers (1985) ont toutefois mis en évidence un mécanisme d'incorporation de phosphore organique dans des composés humiques de poids moléculaire élevé. Les premières études par RMN du ^{31}P dans les sols ont montré que les *inositols polyphosphates* ainsi que des hexaphosphates de différents isomères d'inositol composaient la principale forme de phosphore organique dans les sols (Tate, 1984). Ces composés sont souvent désignés par le terme générique de *phytines* ou *phytates*. La phytine *sensu stricto* est en fait le sel de Ca ou Mg d'hexamétaphosphate de myoinositol (figure 2.1). Ces différents esters de phosphate d'inositol représenteraient de 15 % à 60 % du phosphore organique des sols (Tate et Newman, 1982). Les phospholipides, dont les *phosphoglycérides*, compteraient pour 0,5 % à 7 % du phosphore organique. Les acides nucléiques et leurs dérivés en représenteraient moins de 3 % (Morel, 1996). La présence d'autres esters de phosphates notamment des sucres phosphatés (ribose-

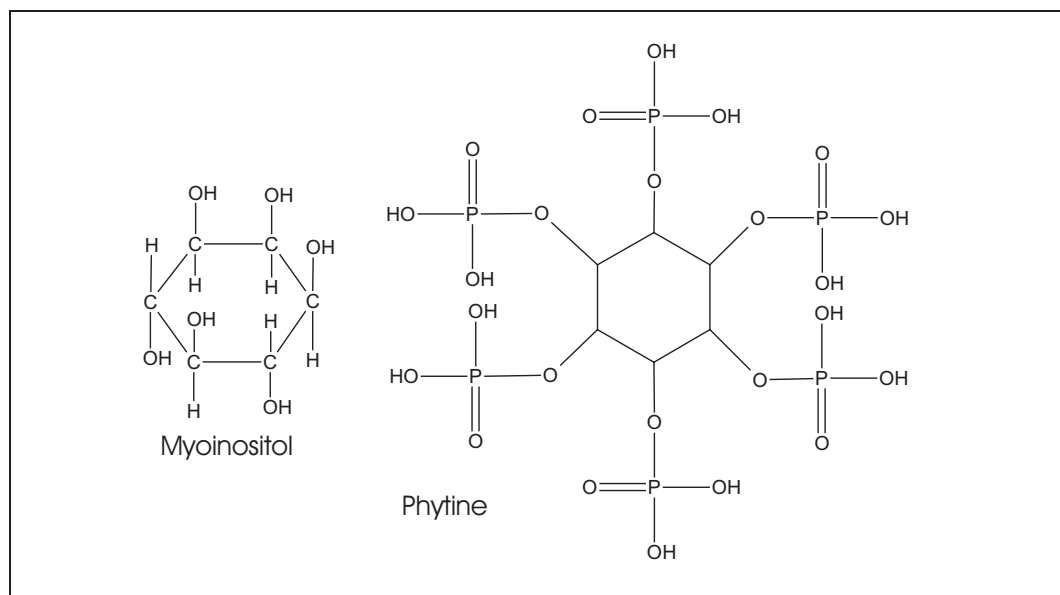


Figure 2.1 – Myoinositol et hexamétaphosphate de myoinositol ou phytine, d'après Morel (1996).

5-phosphate et glucose-6-phosphate) a aussi été observée (Adams et Byrne, 1989)

Le phosphore organique peut provenir des déchets végétaux ou des microorganismes du sol. Selon Brookes *et al.* (1984), le phosphore microbien représenterait 2 % à 24 % du phosphore organique du sol. Comme l'évoque le paragraphe 1.4, les acides nucléiques et les phospholipides sont des composants de chaque cellule. Les phosphates d'inositol constituent, quant à eux, des réserves phosphorées (Frossard *et al.*, 1995). Ils proviennent en majorité des plantes où ils sont accumulés dans les graines. Les diesters de phosphates sont plus facilement sujets à la minéralisation que les monoesters. C'est donc l'activité microbienne qui favorise la prédominance des inositols phosphates dans les sols. De plus, ces composés phosphorés, notamment les inositols phosphates présentent, à l'instar des phosphates, une affinité pour les surfaces d'argiles ou de sesquioxydes (Stewart et Tiessen, 1987; Ognalaga *et al.*, 1994). Cette caractéristique contribue aussi à l'accumulation des « phytines » dans les horizons de surface des sols.

2.3 Le phosphore adsorbé sur les constituants des sols

Dans la majeure partie des sols, les formes minérales recensées précédemment ne représentent qu'une partie du phosphore total présent dans le matériau. L'étude par microsonde montre que le phosphore est plus généralement dispersé dans la matrice. Il se trouve alors *adsorbé* à la surface des particules constitutives du sol : argiles, matières organiques, oxydes ou hydroxydes de fer ou d'aluminium. Les phénomènes d'adsorption et de désorption présentent des cinétiques rapides par rapport aux réactions de précipitation ou de dissolution. Pour cette raison, ils contrôlent les

concentrations de phosphore dans la solution du sol et par conséquent, sa mobilité et sa bio-disponibilité. La dynamique de ces mécanismes sera abordée au chapitre 3. Le présent paragraphe se limite aux modes de liaison et aux constituants du sol impliqués dans l'adsorption de P.

2.3.1 Les mécanismes d'adsorption

L'*adsorption* est l'accumulation nette de matériel sur une interface. Généralement, il s'agit de l'interface entre une phase solide et une phase liquide. Ce type de réaction diffère de la précipitation car elle n'implique pas le développement d'une structure moléculaire tridimensionnelle (Sposito, 1989). La molécule qui s'accumule ainsi selon arrangement bi-dimensionnel est l'*adsorbat*. La surface solide sur laquelle elle s'adsorbe est l'*adsorbant*. Ainsi que l'illustre la figure 2.2, trois mécanismes d'adsorption peuvent être distingués. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre l'ion adsorbé et l'adsorbant, on parle de *complexe de sphère interne*. C'est le cas de la complexation d'ion K^+ par les cavités siloxanes des surfaces basales de vermiculite (Sposito, 1989). Ce type de liaison peut avoir un caractère ionique ou covalent. Lorsqu'une molécule d'eau, au moins, s'interpose entre la surface et l'ion, la liaison est qualifiée de *complexe de sphère externe*. Enfin, si un ion solvaté ne forme pas de complexe avec un site chargé de la surface mais contribue simplement à neutraliser la charge de surface par sa présence, il est adsorbé dans la *couche diffuse*.

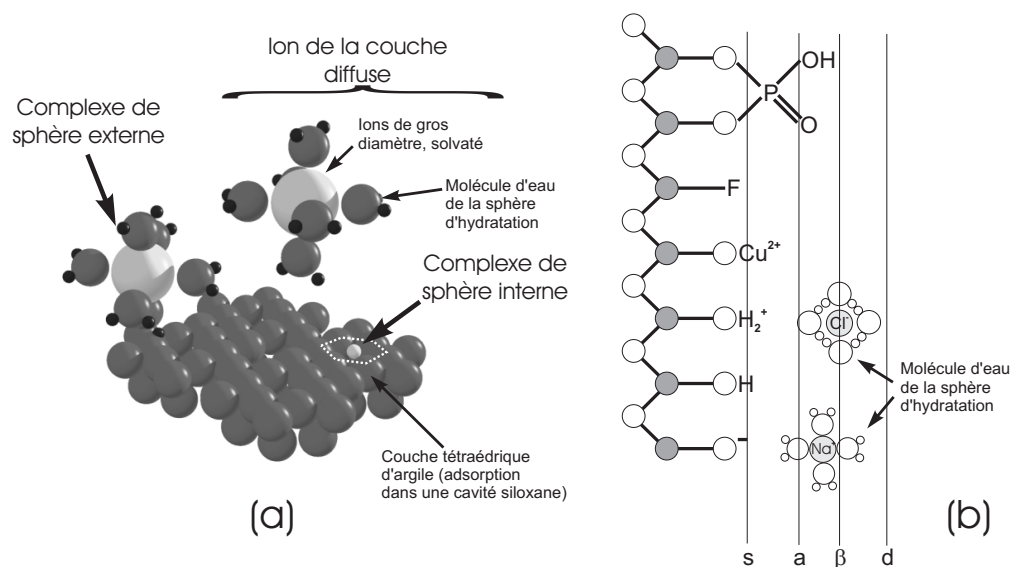


Figure 2.2 – (a) Les trois types de complexes de surface, d'après Sposito (1989). (b) Schéma d'une surface d'oxy(-hydro)xyde et des différents plans associés : s=hydroxyles de surface, a=complexe de sphère interne, β=complexe de sphère externe, d=couche des ions diffus (assimilé à un plan), d'après Stumm et Morgan (1996).

Certains auteurs emploient le terme de *sorption* pour évoquer ces phénomènes. Ce terme a une signification plus large car il couvre les réactions rapides d'adsorp-

Tableau 2.3 – Principaux groupements fonctionnels à la surface des particules constitutives des sols d'après Sposito (1989) et réactions d'adsorption spécifiques sur les groupements hydroxyles d'après Schindler et Stumm (1987).

Groupements réactifs de surface		Réactions des groupements OH	
Nom des groupements	Formule structurale	Acide base	
Carboxyle	—COOH	$S-OH + H^+ \rightleftharpoons S-OH^{2+}$	
Carbonyl	—CO—	$S-OH + OH^- \rightleftharpoons S-O^- + H_2O$	
Amine	—NH ₂	Adsorption de cations métalliques M^{z+}	
Imidazole	Noyau Aromatique—OH	$S-OH + M^{z+} \rightleftharpoons S-OM^{(z-1)+} + H^+$	
Phénolique	Noyau Aromatique—NH	$2S-OH + M^{z+} \rightleftharpoons (S-O)_2M^{(z-2)+} + 2 H^+$	
Alcool ou Hydroxyle	—OH	$S-OH + M^{z+} + H_2O \rightleftharpoons S-OM^{(z-2)+} + 2 H^+$	
Sulphydryl	—SH	Echange de ligands L-	
		$S-OH + L^- \rightleftharpoons S-L + OH^-$	
		$2S-OH + L^- \rightleftharpoons S_2-L^+ + OH^-$	

tion et de désorption ainsi que des phénomènes plus lents (Sposito, 1989; Frossard *et al.*, 1995). En effet, l'adsorption rapide de phosphore sur les particules du sol est suivie de réactions plus lentes attribuées à une diffusion solide (Barrow, 1985) ou liquide (Sollins, 1991). La diffusion à l'état solide est une réaction endothermique (Barrow, 1985). Elle s'effectuerait par échange d'ions ou par migration de lacunes au sein de la structure cristalline.

L'adsorption spécifique (complexation de sphère interne) suppose par conséquent des groupements réactifs à la surface de l'adsorbant. L'adsorption non spécifique (complexation de sphère externe ou liaison dans la couche diffuse) nécessite des surfaces chargées.

Le tableau 2.3 (partie gauche) recense les principaux groupements fonctionnels impliqués dans l'adsorption spécifique des sols. La plupart de ces groupements appartiennent à des molécules organiques. Ils apparaissent ainsi à la « surface » des molécules constitutives des substances humiques. Le groupement OH (alcool dans la matière organique, hydroxyle dans les constituants minéraux de sols) est aussi présent à la surface des oxydes de fer ou d'aluminium ainsi qu'en bordure des feuillets d'argiles. Le tableau 2.3 (partie droite) illustre les principaux modes de liaison spécifique sur les surfaces comportant des groupements OH. Dans le cas des ions phosphates, la liaison se constitue par un échange de ligands (voir figure 2.4, page 28).

La charge de surface des particules constitutives du sol peut être permanente ou variable, dépendante du pH. Les *charges permanentes* s'observent à la surface des minéraux argileux ainsi que dans des oxydes mixtes ferroso-ferriques de type « rouilles vertes » (Trolard *et al.*, 1997). Elles sont le reflet de substitutions isomorphiques hétérovalentes de cations au sein du réseau cristallin. Ainsi, dans les couches tétraédriques, certains ions Si^{4+} peuvent être remplacés par des ions tri-

valents, essentiellement Al^{3+} . De même, dans les couches octaédriques, des cations Fe^{2+} et Mg^{2+} se substituent à Al^{3+} (Morel, 1996; Sposito, 1984; Stumm et Morgan, 1996). Ces substitutions créent une charge permanente négative aussi appelée *charge réticulaire ou inhérente*. Elles sont caractéristiques des argiles 2/1 (illites, vermiculites, smectites). La charge réticulaire est compensée par des cations, adsorbés à la surface des feuillets (Duchaufour, 1995). Ces derniers contribuent à la capacité d'échange cationique des argiles (Uehara et Gillman, 1980; Anderson et Sposito, 1991). La charge réticulaire des argiles est donc toujours négative. Par conséquent, elle exerce un effet répulsif sur les ions phosphates.

Les *charges variables* s'observent notamment sur les surfaces d'oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium. Elles se forment à la surface de minéraux bien cristallisés mais aussi sur les phases colloïdales du fer et de l'aluminium. Ces dernières, du fait de leur importante surface spécifique présentent une réactivité importante. Les charges de surfaces variables apparaissent aussi sur les argiles. Elles se répartissent alors en bordure des feuillets où se trouvent les groupements aluminols ou silanols (Sposito, 1989). Enfin, les substances organiques (souvent colloïdales) présentent aussi une charge de surface variable. Celle-ci est généralement négative dans les conditions de pH des sols (Lofts et Tipping, 1998). Dans tous les cas la charge s'explique par le caractère amphotère des surfaces comportant des groupements OH, NH ou COOH. Ces dernières peuvent, en effet, se comporter comme des acides ou bases de Lewis selon le pH (Schwertmann et Cornell, 1991). C'est ce qu'illustre la figure 2.3.

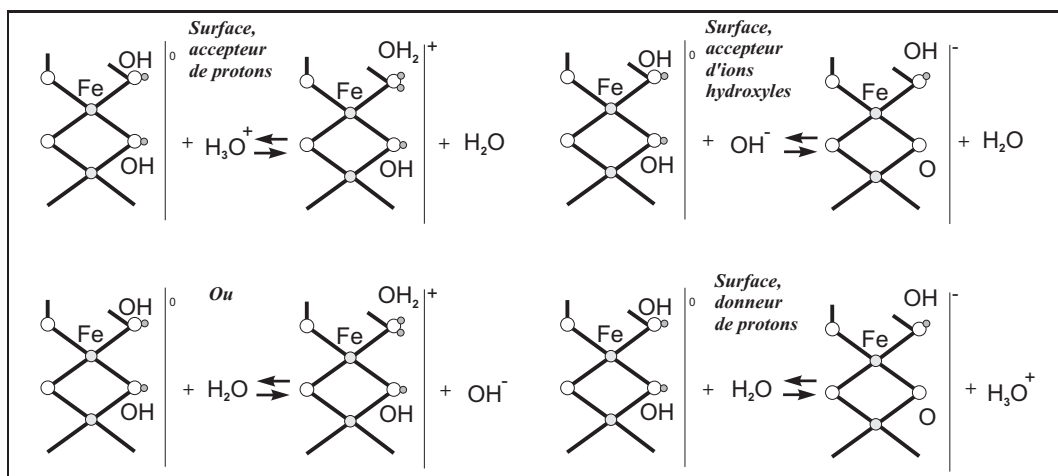


Figure 2.3 – Illustration du caractère amphotère des groupements O—H .

2.3.2 Les surfaces réactives vis à vis des ions phosphates

Les surfaces de carbonates de calcium.

Le terme de sorption est parfois employé abusivement pour les sols calcaires. Les surfaces de carbonates de calcium favorisent plutôt la nucléation et la crois-

sance de phosphate de calcium. Freeman et Rowell (1981) ainsi que Syers et Curtin (1989) ont montré ce phénomène par l'étude d'une surface de calcite au microscope électronique à balayage et par diffraction des rayons X. Ils ont mis en évidence la nucléation de monocalcium-phosphate MCP, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et de dicalcium-phosphate DCP, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Ces phases minérales se transforment en dicalcium-phosphate dihydrate DCPD, $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et lentement en octocalcium phosphate OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{HPO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Finalement ces différentes espèces sont des précurseurs de l'hydroxyapatite (Lindsay *et al.*, 1989). Salingar et Kochva (1994) ont confirmé la nucléation d'un précurseur des phosphates de calcium sur les surfaces de calcite par microscopie électronique à balayage. Ils ont montré, par spéciation de la solution qu'il s'agirait d'un composé $\text{Ca-PO}_4\text{-CO}_3$, pour lequel il propose un produit de solubilité : $(\text{Ca}^{2+})^3(\text{HCO}_3^-)^3(\text{PO}_4^{3-}) = 10^{-28,36}$.

L'adsorption *sensu stricto* sur la surface de calcite s'opère réellement. Mais elle correspond à une période très courte, avant la nucléation d'un phosphate de calcium qui s'apparente à de la croissance cristalline.

Carreira et Lajtha (1997) ont étudié la fixation du phosphore dans les sols calcaires (dolomitiques) méditerranéens. Le phosphore lié au calcium y était essentiellement composé d'apatite. Cependant, une partie du phosphore labile est apparue adsorbée sur les carbonates. Castro et Torrent (1998) ont mené une étude similaire sur des vertisols et inceptisols d'Andalousie. Le phosphore y semblait contrôlé par une phase minérale du calcium, moins soluble que l'octocalcium-phosphate. Lors de l'apport d'engrais, celle-ci apparaissait après un certain temps de contact. Cette insolubilisation du phosphore semble favorisée par les plus fortes concentrations en phosphore. Enfin, dans des sols calcaires de l'ouest australien, Samadi et Gilkes (1998) ont montré que le phosphore des engrais se répartissait entre les oxydes d'aluminium (29 % du P) et de fer (13 %) et formaient du dicalcium phosphate (28 %) de l'octocalcium phosphate (26 %) ainsi que de l'hydroxyapatite (13 %).

Les surfaces d'oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium.

Dès 1975, Prafitt *et al.* ont montré par spectroscopie infrarouge que l'adsorption du phosphore sur les surfaces d'oxy(-hydro)xydes de fer résultait d'une ou de deux liaisons covalentes. Depuis, d'innombrables études ont été conduites pour modéliser l'adsorption des ions sur ces minéraux (Goldberg et Sposito, 1984; Lindsay *et al.*, 1989; Syers et Curtin, 1989; Barrow *et al.*, 1990; Pierzynski, 1991; Fardeau et Frossard, 1992). La modélisation des isothermes d'adsorption sera évoquée au chapitre 3.

Les auteurs qui abordent l'adsorption sous l'angle « mécanistique » s'accordent pour décrire l'adsorption du phosphore comme un échange de ligands (voir tableau 2.3). Les modalités en sont résumées sur la figure 2.4. L'adsorption est plus importante sur la goethite que sur l'hématite. Ce résultat traduit une meilleure accessibilité des groupements OH mono coordonnés sur les faces $\{110\}$ de la goethite (Torrent *et al.*, 1990). Sur l'hématite, des investigations plus récentes, réalisées par spectroscopie d'électron Auger ont montré la croissance d'une phase tridimension-

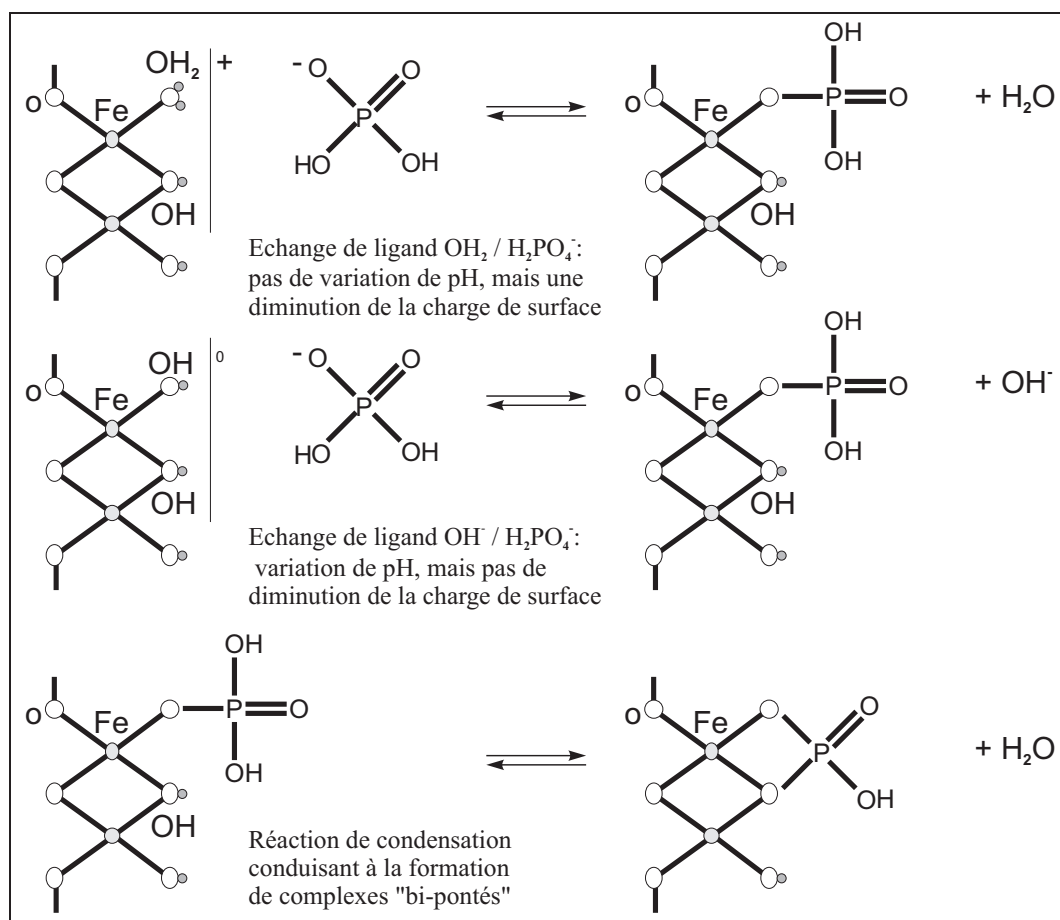


Figure 2.4 – Mécanisme d'adsorption des ion phosphates sur un oxy(-hydro)xyde de fer, d'après Maitre et al. (1990); Stumm et al. (1980).

nelle (Nooney *et al.*, 1996).

L'adsorption sur les oxydes d'aluminium (gibbsite) est expliquée par des phénomènes similaires : la formations de complexes « mono- ou bi-pontés ». Ces derniers ont notamment été observés indirectement par Kyle *et al.* (1975) ainsi que Prafitt *et al.* (1977). Lorsque les concentrations en phosphate dans la solution dépassent 30 ppm, l'adsorption est remplacée par des réactions de précipitation. Il se forme alors un phosphate d'aluminium.

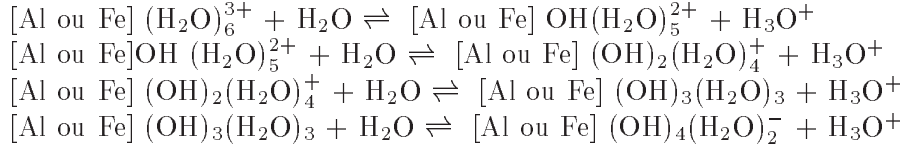
Les formes « cryptocristallines » du fer et de l'aluminium.

Fer et aluminium sont susceptibles de former des phases *cryptocristallines*¹ (organisées à petite échelle). Celles-ci forment des *colloïdes*, ce qui signifie que leur comportement est déterminé par leurs propriétés de surface. En chimie aquatique,

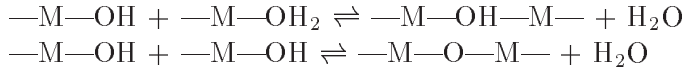
1. On ne parlera pas ici de formes amorphes, puisque les phases minérales évoquées sont organisées à petite échelle.

la définition des colloïdes est souvent opérationnelle. Ils sont, en effet, assimilés aux particules non dissoutes de taille inférieure à 0,45 ou 0,2 μm . Les phases cryptocristallines du fer et de l'aluminium peuvent aussi répondre à cette définition. Ces formes sont considérées comme les précurseurs de phases minérales bien cristallisées.

Al^{3+} et Fe^{3+} sont, en effet, des ions hydratés (avec six molécules d'eau dans leur sphère d'hydratation) acides. Ils ont une forte tendance à former des complexes hydroxylés dans l'eau, ce qui permet ensuite une polymérisation. Le nombre de liaisons hydroxydes entourant chaque atome de fer ou d'aluminium dépend du pH et correspond aux réactions suivantes



Les complexes hydroxylés sont alors capables de polymériser par constitution d'un pont OH ou d'un pont O, mécanismes dénommés respectivement *olation* et *oxalation* (Bourrié, 1996) :



Ce mécanisme réactionnel explique en partie le rôle du pH dans l'adsorption des groupements PO_4^{3-} . Ainsi, dans le cas de l'aluminium, Bottero *et al.* (1987) ont découvert, par l'étude de la RMN de ^{27}Al que ces mécanismes produisent un polymère en Al_{13} . Celui-ci forme, par agrégation, des gels alumineux cryptocristallins, présentant une géométrie fractale. Cette phase cryptocristalline peut recristalliser sous forme de bayérite (Bourrié, 1990).

Ces mécanismes se produisent au fur et à mesure de la libération des cations lors de l'altération des minéraux primaires. Il y a donc, en permanence, des formes cryptocristallines ou colloïdales de fer ou d'aluminium dans les sols. Dans les cas de l'aluminium cependant, une fraction importante des cations libérés est impliquée dans la néoformation d'argiles. Ainsi, les oxy(-hydro)xydes d'aluminium sont généralement moins abondants que ceux du fer, sauf dans les andosols ou les sols ferrallitiques (Duchaufour, 1995).

Plusieurs auteurs ont montré que ces phases cryptocristallines, de grande surface spécifique, sont plus réactives à l'égard du phosphore (Yuan et Lavkulich, 1994). Ainsi, Mc Laughlin *et al.* (1981) ont établi un classement des oxy(-hydro)xydes de fer et d'aluminium en fonction de leur propension à fixer le phosphore. Ils ont obtenu, par ordre d'affinité décroissante : allophane > gel d'aluminium frais > gel de fer ferrique > pseudoboehmite AlOOH > gel d'aluminium âgé > gel de fer séché > kaolinite avec revêtement de fer > $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ hématite > αFeOOH goethite > γFeOOH akaganéite > $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibbsite = kaolinite broyée > kaolinite dispersée.

Les surfaces d'argiles

L'adsorption spécifique sur les argiles peut se faire par échange de ligand, uniquement sur les bords des feuillets d'argile. Il n'y a pas, semble-t-il de complexe « bi-ponté » pour ce mode d'adsorption (Madrid *et al.*, 1991). Des complexes de sphère interne se formeraient aussi sur les surfaces d'argiles à charge permanente, par l'intermédiaire de cations polyvalents (Morel, 1996). Kodama et Webber (1975) ont, par ailleurs, montré que des phosphates pouvaient être incorporés entre des feuillets de montmorillonite sous forme de phosphates d'aluminium hydratés.

Ces modes d'adsorption semblent relativement mineurs comparativement à l'adsorption sur les oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium (M^c Laughlin *et al.*, 1981). Toutefois, sur des argiles 1/1 telle la kaolinite, Schwertmann et Herbillon (1992) ont établi que l'adsorption de phosphore était proportionnelle à la surface spécifique. En fait, dans les sols, les argiles sont généralement associées aux oxy(-hydro)xydes. Ces derniers forment des revêtements pelliculaires à la surface des minéraux silicatés du sol (Hendershot et Lavkulich, 1983). Cette pellicule confère à l'ensemble une charge de surface variable et une forte propension à fixer les phosphates (Perrott *et al.*, 1974).

La matière organique.

L'adsorption directe du phosphore sur la matière organique des sols est rarement évoquée dans la littérature. En revanche, la matière organique forme des complexes stables avec les cations métalliques du sol : Fe, Al et dans une moindre mesure Ca. Ces complexes sont appelés *organométalliques* (Levesque et Schnitzer, 1969; Haynes, 1984; Bloom, 1981; Gerke et Hermann, 1992). Ces assemblages forment des colloïdes réactifs à l'égard des groupements phosphates. Le mode de liaison invoqué par ces auteurs, est la formation de complexes HA-Metal-PO₄. Ainsi, lorsque le phosphore d'un sol semble lié à la matière organique, il y a souvent une excellente corrélation entre le pouvoir fixateur de celle-ci et sa concentration en Al ou Fe (Martin et Reeve, 1957). Ainsi, Bloom (1981) indique que la rétention des phosphates dans les sols acides riches en matière organique est le fait de complexes organométalliques alumineux. De même, Negrín *et al.* (1996) ont découvert, dans des andisols des Canaries, que la désorption de phosphore était en partie contrôlée par la formation de complexes solubles Al-P-acide fulvique.

Cependant, la matière organique lorsqu'elle est dissoute joue aussi un rôle compétiteur vis à vis de l'adsorption des phosphates sur les oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium et éventuellement sur les argiles (Hue, 1991). La littérature sur cet aspect est abondante. Cependant, elle diverge quant à la nature des sites occupés respectivement par les phosphates et la matière organique. En fait, les résultats semblent varier selon la nature des molécules organiques et des surfaces d'oxydes considérées ainsi que les conditions expérimentales (pH, concentrations relatives en P et matière organique dans la solution). Ainsi, Frossard *et al.* (1986) ont mis en évidence la libération de phosphates sous l'influence de glucose et de xanthane, dans

des sols ferrallitiques brésiliens. Geelhoed *et al.* (1998) montrent que l'adsorption de citrate par la goethite est fortement influencée par un apport de phosphate, à pH légèrement acide. En revanche, le phosphate adsorbé est moins facilement désorbé par un apport de citrate. Dans les andosols, le phosphore est essentiellement adsorbé sur des oxy(-hydro)xydes d'aluminium. Beck *et al.* (1999) ont montré par des essais sur colonne que l'adsorption de phosphore y provoquait une solubilisation de matière organique. Nilsson *et al.* (1996), ont cherché à interpréter la compétition entre phosphate et phthalate vis à vis de l'adsorption sur la goethite. Ils emploient un modèle où le phthalate forme des complexes de sphère externe. Ainsi, le phthalate n'a que peu d'effet sur l'adsorption de phosphate. En revanche, la concentration en phosphate qui modifie la force ionique de la solution affecte l'adsorption du phthalate. Des expériences réalisées sur un complexe aluminium-hydroxysulfate par Violante *et al.* (1996) illustrent une compétition entre phosphate et oxalate. Cependant, l'effet plus important des phosphates sur la libération de sulfates reflète une disparité des sites d'adsorption. Enfin, Lan *et al.* (1995) montrent que dans certains cas la libération du phosphore sous l'action de la matière organique s'accompagne d'une solubilisation de l'aluminium. La création de complexes avec des anions organiques favorise, en effet, la dissolution des oxy(-hydro)xydes. Ce phénomène se produit naturellement dans les sols. Ils s'agit de la *complexolyse* (Duchaufour, 1995).

2.4 Les formes du phosphore dans les boues

2.4.1 Origine du phosphore dans les eaux usées

En France, la concentration en phosphore des effluents urbains est actuellement comprise entre 15 et 25 mg l⁻¹. Le rejet moyen, par habitant est de 2,5 à 4 g EQH⁻¹ j⁻¹.

Au début des années 1980, les concentrations des eaux usées oscillaient entre 6 et 20 mg l⁻¹. Cet accroissement est attribué à une utilisation croissante des lessives et des broyeurs ménagers. En effet, on estime entre 30 % et 50 % la part de phosphore provenant des matières organiques d'origine humaine et entre 50 % et 70 % celle qui provient des lessives (Florentz, 1982).

Les lessives sont constituées de tensioactifs ainsi que d'adjuvants. Les adjuvants concourent notamment à séquestrer les ions Ca²⁺ ou Mg²⁺ qui perturbent l'effet des tensioactifs. Parmi ceux-ci, le *tripolyphosphate de sodium* (TPP) a été largement utilisé : il est considéré comme un agent séquestrant efficace et offre l'avantage de tamponner le pH de la lessive. Parfois, l'hexamétophosphate de sodium est employé pour lutter contre la corrosion

	Quantités t an ⁻¹ P	Part %
Domestique		
Sans détergents	40 000	24
Détergents	35 000	21
Industriel	40 000	24
milieux non urbanisés	50 000	31

Tableau 2.4 – Sources du phosphore dans les eaux de surface en France, selon Hénin et Sebillote (1990).

dans les réseaux de distribution. Il peut alors représenter jusqu'à 20 % du phosphore de l'effluent (De Renzo, 1978). Selon Hénin et Sebillote (1990), les rejets cumulés d'origine domestique et de détergents représenteraient près de 45 % du phosphore rejeté dans les eaux de surface.

2.4.2 La déphosphatation et la production de boues

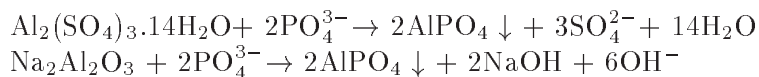
Traitement de phosphore ou *déphosphatation*

Dans les stations d'épuration dépourvues de dispositif de déphosphatation, l'abattement des concentrations en phosphore total de l'effluent est compris entre 20 % et 40 % (M^c Ghee, 1991). Ce résultat reflète, en partie, la sédimentation du phosphore organique particulaire dans les éventuelles installations de décantation primaire. Il s'explique surtout par l'assimilation de phosphore soluble par le floc bactérien. En effet, les bactéries utilisent du phosphore pour assurer leur métabolisme énergétique (voir §1.4, page 14). Elles contiennent en moyenne 1 atome de phosphore pour 100 atomes de carbone. Le phosphore ainsi extrait de l'effluent se retrouve intégralement dans les boues, sous-produits de l'épuration.

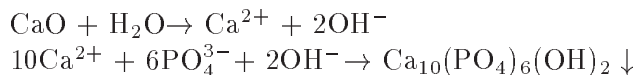
Cependant, comme il est rappelé dans l'introduction, certaines stations sont équipées pour atteindre de meilleures performances quant à l'abattement du phosphore. C'est notamment le cas d'installations situées sur des bassins versants sensibles à l'eutrophisation. La déphosphatation peut être assurée par voie physico-chimique et/ou biologique.

La déphosphatation physico-chimique est généralement assurée par adjonction de sel de fer ou d'aluminium, parfois de chaux. La littérature spécialisée invoque généralement la précipitation de strengite, de variscite et le cas échéant d'apatite, pour expliquer ces procédés (Brett *et al.*, 1997; M^c Ghee, 1991; De Renzo, 1978). Ainsi, selon les cas, le dosage des réactifs est calculé à partir des réactions suivantes :

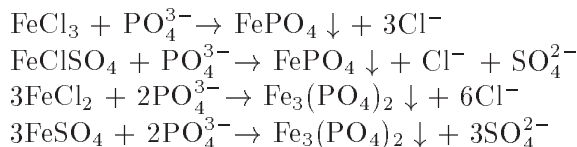
Utilisation de sels d'aluminium :



Utilisation de chaux :



Utilisation de sels de fer :



En réalité, l'étude des boues produites fait apparaître des minéraux aux formules structurales plus complexes (voir chapitre 9).

L'emploi de sels de fer produit les meilleurs rendements dans les gammes de pH courantes. L'optimum de précipitation de phosphates ferriques apparaît à des pH relativement acides (4,5–5). Dans le cas des phosphates ferreux, le pH optimal serait plutôt compris entre 7 et 8. Cependant, des études canadiennes indiquent, assez logiquement, que l'adjonction de phosphates ferreux ne produit une précipitation effective du phosphore qu'après oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} (Brett *et al.*, 1997).

L'adjonction de réactifs peut se faire en plusieurs points de la filière de traitement, comme l'illustre la figure 2.5. L'apport en amont de la décantation primaire améliore le rendement de l'ouvrage quant à l'abattement des matières en suspension et de la matière organique. En revanche, à ce stade, la consommation de réactif est maximale. La quantité de boues primaires peut s'accroître de 100 % à 200 % lors de l'emploi de chaux en pré-précipitation. Lorsque le précipité de phosphate est récupéré avec les boues secondaires dans les clarificateurs (décanteurs secondaires), l'apport de réactif est réalisé en amont immédiat de l'aération ou directement dans le bassin. Eventuellement, l'injection simultanée en plusieurs points, y compris en aval immédiat de l'aération, peut être employée. En France, ces techniques de *précipitation simultanée* sont les plus employées. Elles conduisent à des rendements de 70 % à 90 % sur le phosphore. En effet, dans la boue activée, le phosphore initialement organique de l'effluent brut est minéralisé. A ce stade, il peut donc être précipité. En contre partie, ce mode de déphosphatation engendre un accroissement de la quantité de boues produites de 30 % à 65 % (Bowker et Stensel, 1990; Laheurte et Boeglin, 1993). Exceptionnellement, la déphosphatation est assurée au cours d'un traitement tertiaire : c'est le cas de la station d'épuration de Rennes où une partie de l'effluent passe dans un filtre à sable.

La *déphosphatation biologique* utilise l'aptitude de certains organismes bactériens à accumuler le phosphore sous forme de polyphosphates. Ce phénomène a été observé par Greenburg *et al.* dès 1955. Près de 50 % des bactéries impliquées appartiennent au groupe *Acinetobacter-Moraxella-Mima* (Kerdachi et Roberts, 1985; Oerther *et al.*, 1998). Des techniques d'identification et d'isolation de ces organismes ont récemment été proposées par Ubukata et Takii (1980), à partir de l'étude de *Microlunatus phosphorovus*. L'accumulation de polyphosphates dans ces organismes nécessite des médiateurs enzymatiques. Tonkovic (1998) a montré que l'expression des enzymes concernées était influencée par les conditions d'oxydoréduction du milieu. Ainsi, la réaction est induite dans les stations d'épuration par des périodes d'anaérobiose qui s'apparentent à un « stress » pour les micro-organismes. En fait, une succession de phases anaérobies et aérobies contribue aussi à favoriser la population bactérienne apte à accumuler les polyphosphates au détriment des autres bactéries. Le rendement épuratoire sur le phosphore en est amélioré.

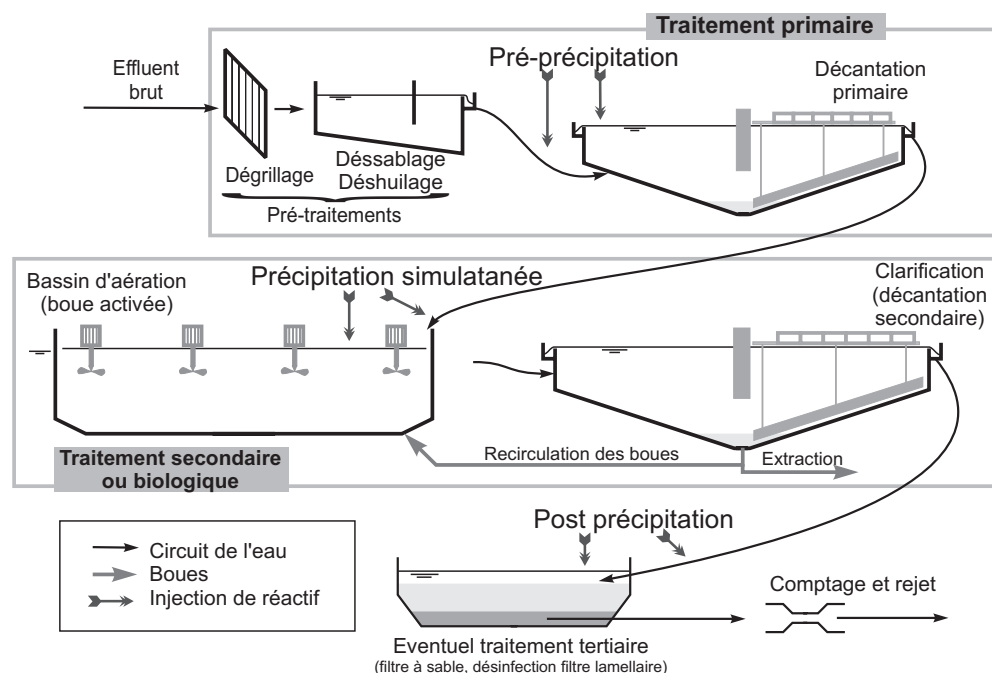


Figure 2.5 – Schéma d'une station d'épuration biologique standard – Points d'injection possibles des réactifs employés pour assurer une déphosphatation physico-chimique.

Plusieurs filières de traitement biologiques sont employées. Elles diffèrent par le nombre et la succession des zones anoxiques, anaérobies et aérobies². Certains procédés ne traitent qu'une partie de l'effluent. Ils sont installés en dérivation.

Dans les conditions optimales de fonctionnement, le traitement biologique permet d'éliminer 80 % à 85 % du phosphore. Le rendement dépend de la température, de la nature et de la quantité de matière organique disponible, des caractéristiques de l'effluent (rapport entre P, N et matière organique) ... En France, ce mode de traitement est souvent associé à un traitement physico-chimique complémentaire. C'est notamment le principe retenu dans le procédé « Phostrip ».

La déphosphatation biologique n'entraîne pas de surproduction significative de boues. Cependant, elle occasionne des contraintes de gestion de la filière boue. En effet, les bactéries placées à nouveau en conditions anaérobies ont tendance à libérer le phosphore accumulé. Ce « relargage » entraîne des retours excessifs de phosphore en tête de station. Les zones tampons avant épaissement sont donc prohibées et l'épaissement doit être assuré par flottation ou adjonction de chaux.

2. Ces dénominations sont propres à l'ingénierie du traitement des eaux : un milieu anaérobie se caractérise par l'absence d'O₂ dissous, mais la présence d'autres accepteurs d'électrons tels que NO₃⁻ ou SO₄²⁻. Dans un milieu anoxique, ces derniers sont absents

Traitement des boues

Après clarification, une part des boues extraites est « recirculée », c'est à dire renvoyée en tête des bassins d'aération. La fraction concernée est liée à plusieurs paramètres de fonctionnement dont la teneur en boue souhaitée dans les bassins d'aération, la hauteur du voile dans les clarificateurs et, surtout, l'âge moyen des boues. Les boues d'épuration produites en excès ont une teneur en matière sèche inférieure à 5 % (classiquement, 25 à 30 g L⁻¹ en sortie de clarification, après un traitement biologique). Lorsque la file de traitement comporte une décantation primaire, le produit récupéré est mixte et comporte une part de boues primaires très fermentescibles.

Les boues produites doivent être stockées, transportées et éliminées (si possible valorisées). Pour cela, la filière de traitement des boues doit permettre d'en réduire la teneur en eau. Elle vise aussi une *stabilisation*³ au moins partielle du produit.

Ainsi, les filières boues comportent une étape préalable de *conditionnement*. Celle-ci doit permettre de faciliter l'épaississement et la déshydratation. Elle est réalisée sur la boue fraîche ou, le cas échéant, après digestion. Elle consiste notamment en l'apport de sels de fer ou d'aluminium, ou de polymères organiques cationiques (anioniques dans des cas particuliers). Il s'agit donc, pour une part, des mêmes réactifs que ceux de la déphosphatation physico-chimique. Dans les cas du conditionnement, ces réactifs permettent la coagulation et la floculation des particules colloïdales de charge négative.

L'*épaississement* permet d'accroître la siccité⁴ jusqu'à des valeurs comprises entre 5 % et 10 %. Ce résultat est généralement obtenu par décantation gravitaire. Cependant, dans les stations équipées d'une déphosphatation biologique, l'épaississement est préférentiellement réalisé par flottation.

La filière peut ensuite comporter une étape de stabilisation. Celle-ci peut être assurée par voie anaérobie dans des réacteurs fermés souvent chauffés. On parle alors de *digestion anaérobie*. Ce procédé économise une aération complémentaire et produit un « bio-gaz » (essentiellement du méthane) qui sert, le cas échéant, de source d'énergie dans la station. La *stabilisation aérobie* nécessite une aération de la boue. Cependant, elle est moins sensible aux variations des caractéristiques de la boue.

Dans les stations d'épuration biologiques récentes, dimensionnées selon les normes des boues activées en aération prolongée et dépourvues de décantation primaire, la digestion est superflue. En effet, l'âge des boues atteint, garantit une stabilité relative du produit. Cependant, pour ces filières, le conditionnement comporte souvent un apport de chaux. Cette étape peut être considérée comme un moyen d'accroître la siccité de la boue ainsi qu'un mode de stabilisation. En effet, c'est généralement

3. La stabilisation de la boue est une réduction de sa propension à entrer spontanément en fermentation. Elle peut être obtenue par un traitement chimique qui vise à inhiber toute activité biologique (chaulage) ou un traitement biologique qui favorise la minéralisation de la matière organique biodégradable.

4. Taux de matières sèches du produit, généralement exprimé en % ou g L⁻¹.

de la chaux vive qui est utilisée. Cette dernière s'hydrate spontanément au contact de l'eau (réaction exothermique). Ainsi le chaulage constitue un apport de matière sèche et, de surcroît, contribue à consommer de l'eau. Il favorise ainsi l'augmentation de la teneur en matière sèche de la boue. Par ailleurs, la chaux possède une action bactéricide efficace en raison de l'accroissement du pH qu'engendre sa solubilisation. C'est ainsi qu'elle contribue à la stabilisation.

Enfin, dans les stations plus importantes, la siccité des boues est encore accrue afin de permettre le stockage. Cette dernière étape consiste généralement en une déshydratation mécanique. Les filtres à bandes ainsi que les centrifugeuses classiques permettent d'obtenir des boues déshydratées pâteuses de 15 à 25 % de siccité. Les centrifugeuses de conception plus récente permettent d'obtenir un produit à près de 30 % de matières sèches. Les filtres presses sont employés pour obtenir un produit dit « solide » entre 30 et 50 % de siccité. Enfin, le séchage thermique est utilisé sur les installations les plus importantes, lorsque les contraintes de transport de la boue sont importantes. Il permet d'obtenir un produit contenant moins de 10 % d'eau.

2.4.3 Teneurs et formes du phosphore dans les boues d'épuration

Le tableau 2.5 illustre l'effet des traitements d'épuration sur les teneurs en phosphore dans les boues. La concentration des boues primaires est généralement plus faible que celle des boues biologiques ou mixtes. La concentration moyenne des boues produites en l'absence de déphosphatation est environ de 2,5 % P (% poids de matière sèche).

Dans le cas d'une station d'épuration biologique en aération prolongée, cette valeur moyenne correspond au calcul théorique. En effet, pour un fonctionnement à charge et débit nominal, la production de boues correspond environ à 85 % de la DBO_5 traitée⁵. Ainsi, pour une pollution moyenne de 60 g j^{-1} de DBO_5 , la production de boue est d'environ 51 g. Avec une charge entrante de 4 g EQH^{-1} et un abattement de la pollution phosphorée de 30 %, on obtient bien une teneur théorique de 2,4 % P.

Dans le cas d'une déphosphatation physico-chimique, permettant d'atteindre un taux d'abattement du phosphore de 80 %, la quantité de phosphore piégée dans les boues atteint $3,2 \text{ g EQH}^{-1}$. Cependant, ce phosphore est précipité sous forme d' AlPO_4 (122 g mole^{-1}), FePO_4 (151 g mole^{-1}) ou $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (1004 g mole^{-1}). La production de boues (en poids de matière sèche) s'accroît alors respectivement de 15 %, 20 % et 25 %. En fait, en fonction du rendement des réactions de précipitation, l'accroissement de poids peut être plus important. Ainsi s'expliquent les teneurs moyennes indiquées au tableau 2.5, à peine plus élevées que celles des stations dépourvues de déphosphatation.

L'effet du conditionnement de la boue sur les teneurs en phosphore a été étudié par Colin (1983) sur une installation pilote. Les résultats de cette étude apparaissent

5. DBO_5 : Demande Biologique en Oxygène calculée sur 5 jours. Ce paramètre permet de quantifier la matière organique facilement dégradable dans un effluent.

Tableau 2.5 – Effet des traitements d'épuration sur les teneurs en phosphore des boues, d'après une compilation de données réalisée par l'ADEME. (1) : Sommers (1977); (2) : O'Riordan et al. (1986); (3) : Etude réalisée en 1996 par la chambre d'agriculture du Nord; (4) Jokinen (1990); (5) : Kirkham (1982); (6) : Brochure ADEME sur les boues chaulées.

Mode de traitement	Source	P \ % poids (par rapport à la matière sèche)	
		Moyenne	Intervalle
Boues biologique			
Stabilisées anaérobies	(1)	3,3	0,5 - 14,3
Aérobies (boues activées en aération prolongées)	(1)	2,9	1,1 - 5 5
Autres (lagunage, boue primaires ...)	(1)	1,3	<0,1 - 3,3
Activées	(2)	1,36	0,05 - 4,09
Digérées	(2)	0,83	0,04 - 0,34
Stabilisées anaérobies liquides	(2)	2,6	2,1 - 3
Boues liquides (12 stations)	(3)		0,7 - 3,3
Boues déshydratées (17 stations)	(3)		0,9 - 2,4
Boues chaulées (9 stations)	(3)		1 - 1,5
Boues biologiques avec déphosphatation			
Par adjonction de sel d'aluminium	(4)	3	
Par adjonction de sel de fer	(4)	2,2	
Par adjonction de chaux	(4)	1,2	
Boues physico chimiques			
Ensemble	(5)		14 - 4,3
boues chaulées	(5)	2,3	1,1 - 5,2

au tableau 2.6. Les traitements de stabilisation, qui favorisent la minéralisation de la matière organique, produisent des gaz (CO_2 dans le cas d'une stabilisation aérobie et CH_4 pour une digestion anaérobie). Cette perte de matière s'accompagne d'un accroissement proportionnel des teneurs en phosphore dans les boues. En revanche, le conditionnement, qui entraîne une augmentation du poids des boues par apport de réactifs, se traduit par une diminution corrélative des teneurs en phosphore.

Morel (1977, 1978) a aussi montré que les traitements de déshydratation s'accompagnaient d'une diminution de la teneur des boues en phosphore. Ce résultat traduirait simplement l'effet du retour en tête de station du phosphore soluble, avec les eaux de déshydratation.

Les formes du phosphore dans les boues dépendent naturellement du type de traitement, du mode de déphosphatation et du conditionnement de la boue. Les études relatives à la caractérisation du phosphore des boues restent relativement

Tableau 2.6 – Effet du conditionnement des boues sur les teneurs en phosphore, d'après Colin (1983); Morel (1980).

Conditionnement de la boue	Teneur en P
	% de la matière sèche
Boues mixtes, fraîches, témoins	1.75
Boues mixtes, stabilisées aérobie (non conditionnées)	1.78
Boues mixtes, digérées anaérobie (non conditionnées)	2.34
Boues mixtes, stabilisées aérobie, conditionnées par FeCl_3 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$	1.02
Boues mixtes, stabilisées aérobie, conditionnées par $\text{Ca}(\text{OH})_2$	1.68
Boues mixtes "conditionnées" par autoclavage (180°C , 3 heures)	2.34

limitées. La réactivité des ions phosphates, susceptibles de former de nombreuses combinaisons organo-minérales, rend l'analyse difficile (Sommelier *et al.*, 1996).

Hinedi *et al.* (1989b,a) ont employé la RMN du ^{31}P pour caractériser les formes du phosphore dans des boues ainsi que des sols traités par des boues. L'interprétation des spectres obtenus est rendue difficile par la présence de composés paramagnétiques. Aussi, les échantillons ont-ils été traités au citrate-dithionite-bicarbonate. Un tel traitement favorise, en effet, la solubilisation des oxy(-hydro)xydes de fer. Dans la mesure où une partie du phosphore est probablement liée à ces derniers, les résultats obtenus sont critiquables. Cependant, ce protocole a permis de mettre en évidence du phosphate de calcium.

Des analyses plus détaillées ont été réalisées par Zhang (1991); Condron *et al.* (1993); Frossard *et al.* (1994b), sur des boues issues de trois stations. Ces derniers ont pratiqué des extractions chimiques successives couplées à des analyses par RMN du ^{31}P . Leurs résultats ne font sans doute pas assez de cas du traitement employé à la station (chaulage par exemple). Cependant, les analyses élémentaires présentées pour chaque boue montrent des concentrations en calcium significatives (5,6, 9,9 et $10,6 \text{ g kg}^{-1}$).

Les boues les moins riches en calcium ($5,6 \text{ g kg}^{-1} \text{ Ca}$) provenaient d'une aération prolongée et n'avaient pas subi de déshydratation. Les formes labiles du phosphore y sont apparues importantes puisque 17,7 % du phosphore total était extrait lors d'un mélange boue/eau dans un ratio 1/200. Cependant les spectres observés en RMN du ^{31}P ont été attribués à de la brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de l'apatite et/ou de l'octocalcium phosphate. La fraction réfractaire aux extractions chimiques serait composée de wavellite $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, susceptible de s'être formée au cours de la séquence d'extraction chimique.

Dans les boues plus riches en phosphore, digérées par anaérobie et conditionnées chimiquement ou thermiquement, l'importance des phosphates de calcium est apparue encore plus nettement. Les spectres observés sont sans doute le résultat d'un mélange d'apatite, d'apatite carbonatée, d'octocalcium phosphate et de monétite $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Les spectres observés avant l'emploi des divers réactifs, chimiques semblaient pouvoir être attribués à des pyrophosphates. A juste titre, le dernier article

cité (Frossard *et al.*, 1994b) met en lumière les limites du protocole chimique utilisé. En effet, les analyses ont montré que l'acide chlorhydrique ne garantissait pas la solubilisation de la totalité du phosphore lié au calcium. Par ailleurs, les teneurs en fer des échantillons étaient de 9,8, 18 et 22 g kg⁻¹. Aussi est-il possible qu'une part du phosphore, initialement liée au fer, n'ait pu être mise en évidence. En outre cette fraction aurait été libérée lors des extractions au NaOH et au NaHCO₃. Elle a pu réagir avec le calcium, au pH alcalin obtenu dans cette phase du protocole. Par microscopie électronique à balayage, Frossard *et al.* (1992) ont précisément mis en évidence la formation de vivianite.

En ce qui concerne les formes organiques du phosphore des boues d'épuration, une première approche utilisant des extractions par des solvants non polaires a montré que 0,2 à 3,7 % du P total des boues était constitué de phospholipides (Chae et Tabatabai, 1981). La mise au point d'une technique d'extraction suivie de chromatographie liquide à haute performance par Stott et Tabatabai (1985), a permis de préciser la nature de ces phospholipides. Il s'agit d'un mélange complexe de composés standards (phosphatidyl -choline, -inositol, -serine, -ethanolamine). Par RMN du ³¹P, Hinedi *et al.* (1989a) ont aussi mis en évidence les esters d'inositols que l'on trouve aussi dans le sol (voir §2.2). Ils notent que seul le myoinositol (la phytine) est présent dans l'effluent brut de la station étudiée. Comme dans les sols, les différents esters de (scyllo-, chiro- et néo-) inositols seraient le produit de l'activité des bactéries. Ils montrent aussi la présence de diesters phosphatés. Ces derniers sont probablement constitués d'acides nucléiques. La stabilisation aérobie ainsi que la digestion des boues se traduisent par une diminution de la taille de ces molécules. Ce résultat traduit probablement l'effet de l'activité microbienne, notamment la production de phosphatases, lors de la stabilisation.

Enfin, Butkus *et al.* (1998) ont montré, par modélisation des équilibres chimiques, la probable complexation du phosphore par les polymères cationiques. Ceux-ci sont utilisés lors du conditionnement de la boue. A des pH supérieurs à 7, il semble que l'affinité du phosphore pour ces derniers augmente. Dans ces conditions de pH, les ions phosphores adsorbés sur les oxy(-hydro)xydes de fer sont justement susceptibles d'être libérés.

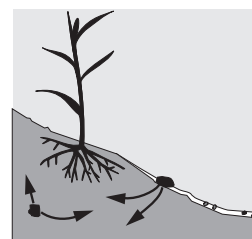
Mobilité et bio-disponibilité du phosphore dans les sols et les boues

3.1 Teneurs en phosphore dans le solution des sols et besoins des plantes

LA PRODUCTION de 1 g de matière sèche par une plante requiert un prélèvement d'environ 3 mg P (Fardeau et Conesa, 1994). Pour le même poids, une plante de région tempérée utilise près de 300 ml d'eau dont l'essentiel est restitué à l'atmosphère par évapotranspiration. Or la concentration moyenne de la solution du sol est de 0,25 mg L⁻¹ P (Morel, 1996). Dans ces conditions, l'apport de phosphore lié au flux de masse (ou convection) n'est que de 0,075 mg P, soit 2,5% des besoins de la plante. La nutrition des plantes en phosphore suppose donc un mécanisme de prélèvement actif par la racine (éventuellement les mycorhizes, cf. § 3.4.2). Il y a, par conséquent, un gradient de concentration en phosphore dans la solution du sol, à proximité des racines. Ce gradient est le moteur d'une diffusion depuis les zones non rhizosphériques vers les racines. Ainsi, c'est ce flux diffusif de phosphore qui assure l'essentiel des besoins de la plante.

En période de montaison et d'épiaison, un maïs peut prélever 2 kg ha⁻¹ j⁻¹ P (Sommelier *et al.*, 1996). Avec une concentration de 0,25 mg L⁻¹ P dans la solution du sol et une humidité du sol de 25% poids, le phosphore en solution des 20 premiers centimètres de terre arable représente environ 0,2 kg ha⁻¹ P. La diffusion du phosphore atteindrait ainsi un flux quotidien 10 fois supérieur à la quantité présente dans la solution.

Le prélèvement des plantes doit être compensé par la libération de phosphore dans la solution. Il y a ainsi transfert depuis la phase solide vers la solution (Fardeau et Conesa, 1994). Les mécanismes impliqués (dissolution, désorption) conditionnent



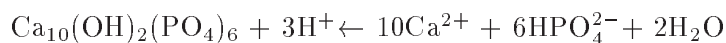
Les besoins des plantes en phosphore ne peuvent être assurés par le seul flux de convection. La nutrition phosphorée des végétaux nécessite un prélèvement actif au niveau de la racine ainsi qu'un transfert permanent de la phase solide à la solution du sol.

la nutrition des végétaux. En outre, ils déterminent aussi partiellement le risque de transfert du phosphore vers les eaux de surface. Les phénomènes physico-chimiques qui expliquent le transfert du phosphore depuis la fraction solide vers la solution du sol sont décrits ici. C'est l'objet du premier paragraphe. Les notions agronomiques de *bio-disponibilité* et de phosphore *assimilable* seront évoquées dans un second temps.

3.2 Dissolution et précipitation

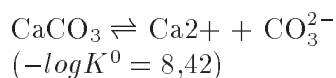
Le phosphore naturellement présent dans les sols provient généralement de la dissolution acide de l'apatite.

Ainsi que l'évoque le paragraphe 2.1, page 19, le phosphore du sol en l'absence d'apport anthropique provient initialement de l'altération des roches. La dissolution des minéraux silicatés joue un rôle mineur. La dissolution de l'apatite est généralement considérée comme la première étape du cycle du phosphore. Dans le cas de l'hydroxy-apatite, la réaction s'écrit :

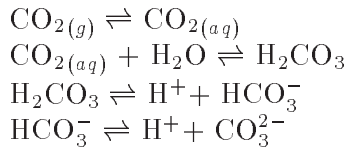


Cette réaction requiert une source de protons. Ceux-ci peuvent provenir du sol, sur les substrats acides. Mais ils sont aussi émis dans le sol par les racines qui compensent ainsi l'excès de cations (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) prélevés dans la solution du sol. Ce mécanisme est décrit comme la « *pompe à protons* » des racines (Gobat *et al.*, 1998). La dissolution peut aussi être favorisée par l'activité enzymatique des micro-organismes du sol ou des champignons mycorhiziens. Cet aspect sera développé au paragraphe consacré à la bio-disponibilité (§ 3.4). La vitesse de dissolution de l'apatite en milieu acide dépend de l'accessibilité des particules ainsi que de leur morphologie (Kirk et Nye, 1986). Elle est aussi accrue par le taux de substitution de PO_4 par CO_3 (M^c Clellan et Gremillion, 1980).

Dans les sols calco-carbonatés, l'efficacité de la fertilisation phosphatée est conditionnée par la précipitation des phosphates de calcium. Comme l'évoque le paragraphe 2.3.2, l'adsorption initiale de phosphore sur les surfaces de calcite est suivie de la formation de brushite (ou dicalcium phosphate dihydrate). Selon le degré d'humidité du sol, celle-ci se transforme alors successivement en monétite (ou dicalcium phosphate), en octacalcium phosphate et finalement en hydroxyapatite (Lindsay *et al.*, 1989). Dans ce contexte, on peut faire l'hypothèse que l'activité du calcium en solution est régulée par la dissolution de la calcite :



Par ailleurs, dans un système ouvert, la concentration en ions carbonates dissous est le résultat des équilibres suivants :



En d'autres termes, pour un pH donné, la concentration des ions CO_3^{2-} se déduit de la pression partielle en CO_2 dans le gaz en équilibre avec la solution (atmosphère ou phase gazeuse du sol). La figure 3.1 reprend le ratio d'activité des ions phosphates pour les différentes espèces minérales de phosphates de calcium, en considérant une pression partielle en CO_2 de $10^{-3,52}$ atm. Cette valeur de pression partielle, correspondant à celle de l'atmosphère, peut être prise en compte pour la surface d'un sol.

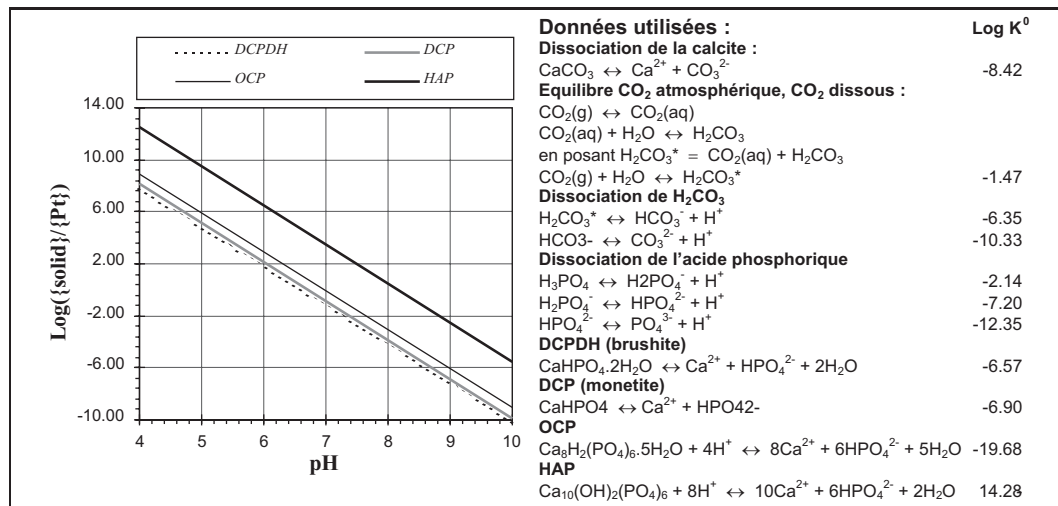


Figure 3.1 – Ratios d'activité pour des concentrations en phosphore contrôlées par des phosphates de calcium dans un sol calcaire. L'activité des ions phosphates est assimilée à leur concentration et $\{P_t\}$ représente la concentration total d'ions phosphates dissous. La concentration en calcium est déterminée pour chaque pH en considérant un milieu ouvert où les concentrations en CO_2 dissous sont en équilibre avec l'atmosphère, et un contrôle par la formation de calcite. Les données thermodynamiques employées sont issues des compilations réalisées par Lindsay et al. (1989); Sposito (1989).

Ce type de graphique explique les différentes phases de cristallisations évoquées au paragraphe 2.3.2, page 26. Il s'interprète en effet selon la règle de Gay-Lussac Ostwald qui précise que :

« Si l'état initial d'un système (sol) est tel que plusieurs phases solides sont susceptibles de se former avec un ion donné, la première phase solide qui se formera sera celle pour laquelle le ratio d'activité est le plus proche de l'état initial. Ensuite les autres phases solides apparaîtront par ordre de ratios d'activité croissants, avec un taux de formation décroissant

lorsque les ratios d'activité augmentent. »

Une approche identique peut être présentée en ce qui concerne la précipitation de phosphates de fer ou d'aluminium pour des sols acides. Il convient alors de considérer un contrôle des concentrations en fer ou en aluminium dans la solution du sol, par de minéraux tels que la goethite ou la gibbsite. Cependant, pour un même minéral, les données thermodynamiques diffèrent selon le degré de cristallinité considéré (Stumm et Morgan, 1996). C'est ce qu'illustre la figure 3.2.

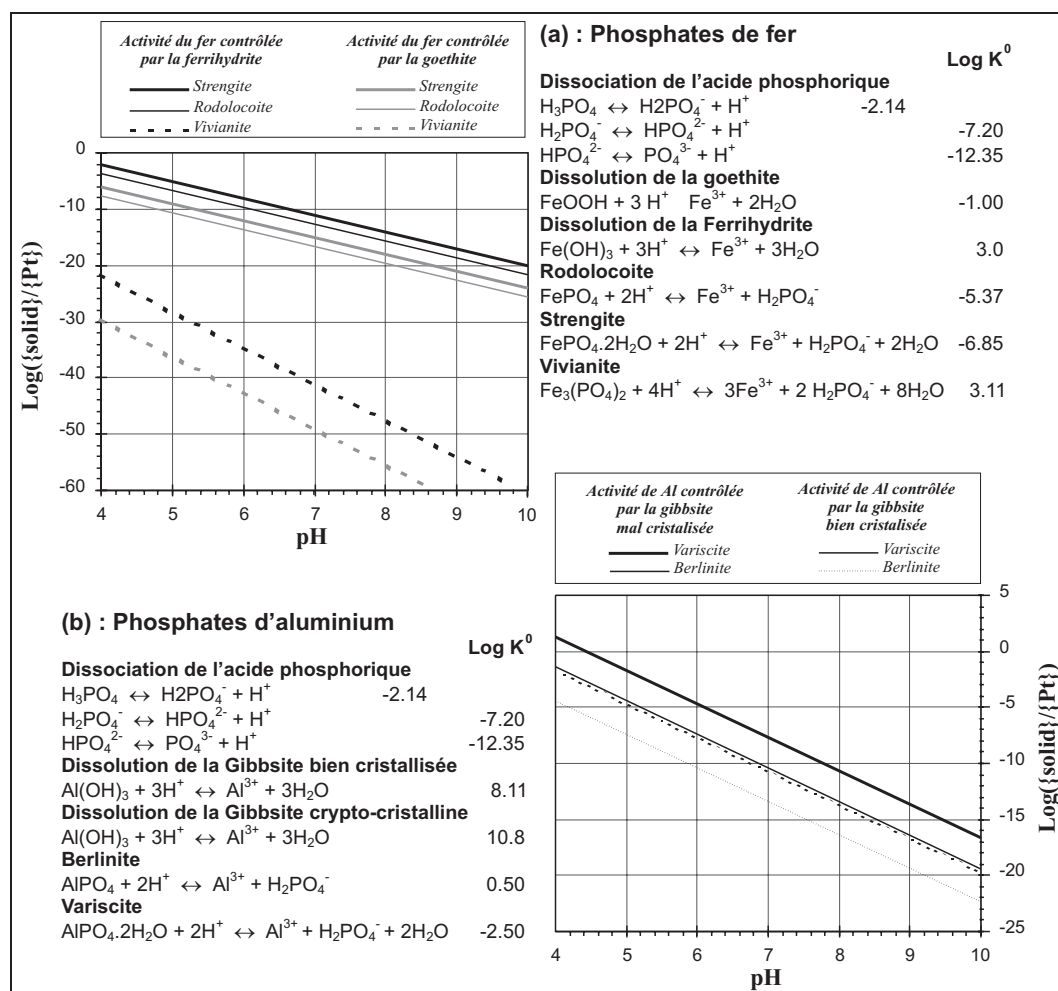


Figure 3.2 – Ratios d'activité pour des concentrations en phosphore contrôlées par des phosphates de fer (a) ou d'aluminium (b), selon le type de minéral déterminant les concentrations en fer et en aluminium. Les données thermodynamiques employées sont issues des compilations réalisées par Lindsay et al. (1989); Sposito (1989); Stumm et Morgan (1996).

Ces calculs de solubilité sont utiles pour expliquer la formation de nouvelles espèces minérales à proximité des grains de fertilisants. Les fertilisants minéraux tels les superphosphates, dont le monocalcium phosphate est le composant essentiel, sont en effet très solubles. Les concentrations en phosphores sont alors élevées : selon le type de fertilisant, la concentration en ions phosphates dans la solution proche des grains peut atteindre 1,5 M à 6 M et la concentration des cations associés 10 M à 12 M (Sanyal et De Datta, 1991). Le pH de la solution peut, quant à lui, varier de 1 à 10 (Sample *et al.*, 1980).

Cependant, ce type d'approche ne se fonde que sur des données thermodynamiques. Elle néglige l'importance des cinétiques de réactions. Pour cette raison, elle s'avère mal adaptée aux sols où les équilibres observés sont généralement métastables. Dans le cas du phosphore notamment, la vitesse de dissolution des phosphates de fer, d'aluminium ou de calcium est faible (Sanyal et De Datta, 1991). Ainsi, Murrmann et Peech (1969) ont montré que la variscite ou la fluoroapatite ne contrôlaient probablement pas les concentrations en phosphore dans des sols respectivement acides ou alcalins. Mc Laughlin et Syers (1978) font les mêmes objections quant au rôle des phosphates de fer. En fait, de nombreux auteurs montrent que les concentrations de la solution des sols reflètent souvent une sursaturation par rapport aux phases minérales susceptibles de contrôler les concentrations des ions phosphates. Ce constat indiquerait qu'en ce qui concerne le phosphore au moins, les teneurs de la solution du sol sont gouvernées par d'autres phases solides que les phases bien cristallisées ou par des réactions de surface (Bache, 1964; Ryden et Pratt, 1980). Ainsi, Harrison et Adams (1987) affirment qu'en aucun cas les produits d'activité ionique ne sauraient être employés pour prédire qu'une phase minérale contrôlait l'activité du phosphore dans la solution d'un sol.

Les calculs de saturation utilisent des données thermodynamiques, mais s'affranchissent des contraintes cinétiques. Ils sont inadaptés à l'étude du phosphore dans la solution des sols, contrôlé par des phénomènes de sorption aux cinétiques rapides.

3.3 Dynamiques de l'adsorption et de la désorption du phosphore

3.3.1 Généralités

Le paragraphe 3.2 rappelle que les concentrations du phosphore de la solution des sols sont généralement contrôlées par des mécanismes d'adsorption et de désorption. Les mécanismes d'adsorption des ions phosphates sur les particules constitutives du sol ont été décrits au paragraphe 2.3 (page 23). Mais cette description ne rend pas compte de l'aspect dynamique de l'adsorption, qui relève de la modélisation des équilibres de sorption.

Cependant, l'étude des formes du phosphore dans le sol a toujours été guidée par des considérations agronomiques. Or, l'optimisation de la fertilisation phosphorée nécessite la connaissance d'une relation entre le phosphore adsorbé et la concentration dans la solution du sol. Aussi, la recherche s'est-elle rapidement tournée vers la description dynamique de l'adsorption. Différentes modélisations empiriques ont été proposées avant même que les mécanismes de l'adsorption à l'échelle moléculaire

n'aient été décrits. Il en résulte une certaine diversité et complexité des formulations, notamment dans le cas des ions phosphates.

Ces modèles d'adsorption sont utilisés, dans les travaux présentés par la suite, à des fins descriptives uniquement. Ils permettent de rapporter les résultats d'équilibres d'adsorption et de désorption des ions phosphates sur des boues ou des mélanges sol/boues (chapitre 9). L'exposé des fondements théoriques de ces modèles n'est donc pas indispensable.

Cependant, il est apparu pertinent de faire ici une synthèse de ces aspects fondamentaux. C'est, en effet, l'occasion de montrer comment les modèles thermodynamiques ioniques les plus récents permettent d'unifier les formulations classiques. Cette « mise en perspective » permet, en outre, de rappeler les hypothèses à l'origine des formulations parfois employées abusivement.

Ainsi la suite de ce paragraphe présente, après quelques définitions :

- les modèles moléculaires anciens de complexation de surface (théorie dite de la double couche) ;
- l'équation générale d'équilibre sur une surface homogène ;
- le lien entre les isothermes classiques et l'équation générale d'équilibre sur une surface homogène ;
- une réflexion relative à la représentation des isothermes ;
- enfin (plus sommairement) les aspects cinétiques de l'adsorption ;

3.3.2 Définitions

L'étude de l'adsorption des ions phosphates repose sur des expérimentations qui comportent les étapes suivantes :

- la réaction d'un échantillon de sol (ou d'une phase minérale) avec une solution de composition initiale connue ;
- la séparation de l'essentiel de la phase liquide par filtration ou centrifugation ;
- l'analyse chimique du sol ou de la solution après réaction, afin de déterminer la composition obtenue.

La réaction peut être obtenue en « batch » (mélange uniforme de sol et de solution) ou par percolation de la solution au sein d'une colonne de sol (Sposito, 1989). Ces expérimentations sont généralement réalisées à pression et température constante (conditions du laboratoire). C'est la raison pour laquelle elles sont désignées comme des « *isothermes d'adsorption* ». L'usage semble d'ailleurs réserver ce terme aux expériences réalisées en « batch ».

Le résultat de ces expérimentations est conventionnellement retranscrit par « l'excès de surface » : q_i de l'espèce ionique i . Il s'exprime par la relation suivante :

$$q_i = n_i - M_w \cdot m_i$$

où n_i est le nombre total de moles de l'espèce i dans le mélange sol solution (exprimé par exemple en mol kg^{-1} de matière solide), M_w est la teneur en eau du mélange et m_i la molalité du surnageant (ou du filtrat). On montre que si m_i^0 est la molalité initiale de la solution :

$$q_i = (m_i^0 - m_i) \cdot M_{Tw}$$

où M_{Tw} est la masse totale d'eau apportée par la solution (Sposito, 1989).

Parfois la quantité q d'ions adsorbés à l'issue d'une expérimentation est désignée comme « la quantité » par opposition à « l'intensité » qui correspond à la concentration d'ions dissous. Les isothermes sont alors appelées « graphes intensité/quantité (Q/I) » (Barrow, 1978).

Enfin, la plupart des équations sont transcrites en employant θ , la proportion de sites de surface occupés (ou *taux d'occupation de la surface*). θ , compris entre 0 et 1, est défini par :

$$\theta = \frac{[\text{SA}]}{[\text{S}_T]}$$

où $[\text{SA}]$ représente la concentration des sites de l'adsorbant occupés par un ion A de l'adsorbat et $[\text{S}_T]$ est la concentration totale de sites (accessible par l'expérience ou la théorie selon le modèle).

3.3.3 Modèles moléculaires de complexation de surface : théorie de la double couche diffuse et modèle à triple couche

La théorie Gouy et Chapmann.

Le paragraphe 2.3.1 a permis de rappeler que certaines particules constitutives du sol pouvaient présenter une charge de surface permanente ou variable. Toutefois, lorsque de telles particules sont mises en suspension dans l'eau, le système eau+solide est électriquement neutre. De plus, si l'on sépare la fraction particulaire (filtration, centrifugation), la solution obtenue est aussi électriquement neutre. On peut donc se demander comment la charge des surfaces est compensée dans la solution. En fait, à proximité immédiate des surfaces chargées, il existe un gradient dans la répartition des ions de la solution qui neutralise la charge de surface. Les premiers modèles moléculaires d'adsorption d'espèces ioniques s'attachent, *in fine*, à décrire l'arrangement de l'adsorbat à proximité de la surface.

La surface (interface entre l'adsorbant et la solution) est définie thermodynamiquement comme une phase dans les travaux de Gibbs¹. Cependant, elle est souvent déterminée par un concept géométrique et chimique. Il s'agit alors d'un plan bidimensionnel de sites réactifs, séparant la phase solide (qui ne réagit pas chimiquement) et la solution (Cambier, 1991).

1. Willard Gibbs (1839-1903) est un physicien américain, auteur de la loi des phases.

les travaux de Gouy et Chapman à l'origine du concept de *double couche diffuse*. Le terme de double couche indique que l'interface engendre deux couches aux propriétés distinctes. La surface constitue la première couche. C'est le plan des complexes de sphère interne entre les ions et le solide. Cette première couche peut donc être assimilée à une surface bidimensionnelle. En revanche la couche diffuse désigne les ions proches de la surface soumis à l'interaction électrostatique de la surface. Elle présente une certaine épaisseur. Le terme consacré de *double couche diffuse* est donc doublement trompeur puisqu'il désigne l'ensemble constitué d'une surface et d'une couche et qu'en outre le qualificatif « diffus » ne s'applique en fait qu'à la seconde couche.

La théorie de Gouy et Chapman repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- La surface de l'adsorbant est énergiquement homogène et forme un plan uniforme de densité de charge σ .
- Les espèces ioniques en solution sont assimilées à des charges ponctuelles et ne s'adsorbent qu'au travers de la couche diffuse.
- La solution aqueuse est un milieu homogène de constante diélectrique D .

Dans ces conditions, la répartition des charges au voisinage de la surface chargée suit une distribution de Boltzman. Cette dernière traduit l'équilibre entre les forces de diffusion liées au gradient de concentration et les interactions électrostatiques. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$c_i(x) = c_{0i} \exp\left(\frac{z_i F \psi(x)}{RT}\right) \quad (3.1)$$

où $c_i(x)$ est la concentration de l'espèce i , à la distance x de la surface (considérée comme infinie) ; c_{0i} est la concentration de l'espèce i dans la solution ; z_i est la valence de l'espèce i et $\psi(x)$ est la valeur du potentiel électrique à la distance x de la surface. Par ailleurs, le gradient de potentiel électrique à proximité de la surface est déterminé par l'équation de Poisson. Cette dernière dérive de l'application du théorème de Gauss, relatif au *flux électrique* au travers d'une surface, au cas d'un plan chargé. Elle s'écrit :

$$\frac{d}{dx} \left(\varepsilon_0 D \frac{d\psi(x)}{dx} \right) = -\rho(x) \quad (3.2)$$

où ε_0 est la permittivité du vide, D la constante diélectrique du milieu (voir hypothèses) et $\rho(x)$ la densité volumique de charge à la distance x de la surface. La combinaison des équations 3.1 et 3.2 conduit à la relation dite de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 D} * \sum_i \left[c_{0i} F z_i \exp\left(\frac{-z_i F \psi(x)}{RT}\right) \right] \quad (3.3)$$

où la somme \sum_i inclut toutes les espèces chargées de la solution, chaque espèce i ayant la valence z_i et la concentration en solution c_{0i} . Cette équation permet d'établir la relation entre $\psi(x)$, le potentiel électrique à une distance x du plan de

la surface et $\sigma(x)$, la densité de charge sur un plan parallèle à la surface, situé à cette même distance :

$$\sigma(x) = \pm \left[2\varepsilon_0 DRT \sum_i c_{0i} \left(\exp \left(\frac{-z_i F \psi(x)}{RT} \right) - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

dont le signe est l'inverse de celui du potentiel ψ . En outre, quand x tend vers ∞ , $\psi(x)$ et $\sigma(x)$ s'annulent. En substituant $\sigma(x)$ par $\varepsilon_0 D d\psi/dx$, on aboutit à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = \pm \left[\frac{2RT}{\varepsilon_0 D} \sum_i c_{0i} \left(\exp \left(\frac{-z_i F \psi(x)}{RT} \right) - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

Ces dernières équations et les conditions aux limites suffisent à décrire la région interfaciale selon la théorie de la double couche diffuse (Sposito, 1980).

En fait, cette équation n'a de solutions analytiques que dans les cas les plus simples où la phase aqueuse ne comporte qu'un seul électrolyte qui se dissocie en anions A^- et cations C^+ , A^{2-} et C^+ ou A^- et C^{2+} (Stumm et Morgan, 1996).

Les limitations de la théorie de Gouy et Chapman sont apparues rapidement. Les concentrations d'ions calculées à proximité de la surface peuvent, en effet, atteindre des valeurs extrêmes car ceux-ci sont assimilées à des charges ponctuelles. De plus l'hypothèse selon laquelle la constante diélectrique du milieu est constante est contredite par l'expérimentation. On montre, en effet, que la constante diélectrique d'un milieu polaire tel que l'eau varie avec champ électrique. Enfin, le modèle n'admet l'existence d'aucune interaction latérale, attractive ou répulsive, au sein de la couche adsorbée.

Modèle de la triple couche.

On doit à Stern², la première tentative de modification de la théorie de la double couche. Celui-ci postule l'existence d'une couche compacte d'ions de l'électrolyte de fond, entre la surface et la couche diffuse. Le potentiel de cette couche est le même que celui du plan externe qui limite la couche diffuse (Stern, 1924). Cette approche a été complétée par Grahame (1947) qui introduit deux valeurs de capacité permettant de fixer les relations entre le potentiel de surface, le potentiel de la couche de Stern est celui de la couche externe. Ainsi, le modèle dit « de triple couche » (TLM pour *Triple Layer Model*) se fonde sur la répartition de charge suivantes (figure 3.3) :

- La charge de surface σ_0 est répartie de façon homogène sur la surface.
- La charge dans la solution est répartie : (i) dans un plan parallèle à la surface, situé à une distance r de celle-ci. C'est le plan intérieur d'Helmholtz qui

2. Otto Stern (1888-1969), physicien américain d'origine allemande à qui on doit notamment la vérification du concept, introduit par de Broglie, d'onde associée à une particule (ce qui lui vaudra le prix Nobel en 1943).

correspond aux ions déshydratés adsorbés à l'interface de charge σ_d ; (ii) dans la couche diffuse dont le plan interne ou plan extérieur d'Helmholtz est le lien géométrique des ions hydratés au contact de la surface.

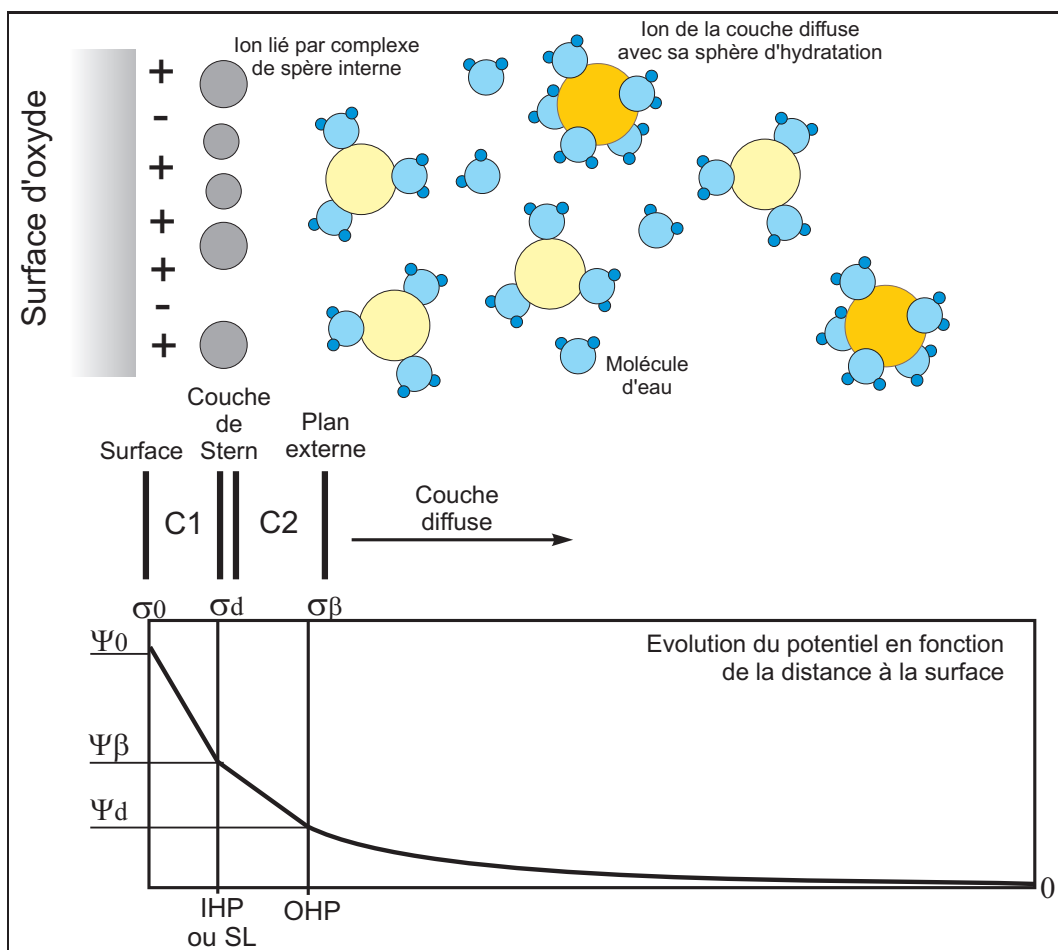
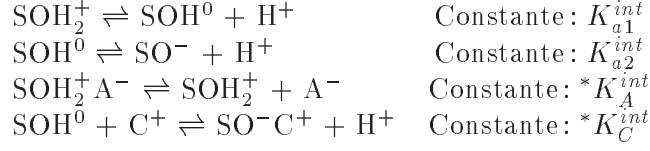


Figure 3.3 – Illustration du modèle de Stern-Grahame. IHP ou SL : Inner Helmholtz Plane ou Stern Layer, OHP : Outer Helmholtz Plane. D'après Cambier (1991); Thomas et al. (1993).

Développements du modèle de Stern-Grahame.

De nombreux modèles d'adsorption d'ions inorganiques sur les surfaces d'oxy(-hydro)xydes ont été inspirés des travaux de Stern-Grahame. Ceux-ci diffèrent par la relation liant le pH de la solution et la charge de surface de l'oxyde selon qu'elle fasse intervenir une ou deux constante de dissociation (Rudziński *et al.*, 1997a). Les formulations plus récentes, utilisant un modèle à deux pK, expliquent avec succès les résultats d'isothermes d'adsorption mais aussi les effets calorimétriques accompagnant la formation des complexes de surface (Rudziński *et al.*, 1997a,b, 1998). La modélisation se fonde, pour cela, sur la répartition de charges schématisée

à la figure 3.4 et sur les équilibres suivants :



où SO^- correspond à un oxygène de la surface de l'oxyde, H^+ est le proton, C^+ et A^- respectivement l'anion et le cation de l'adsorbat.

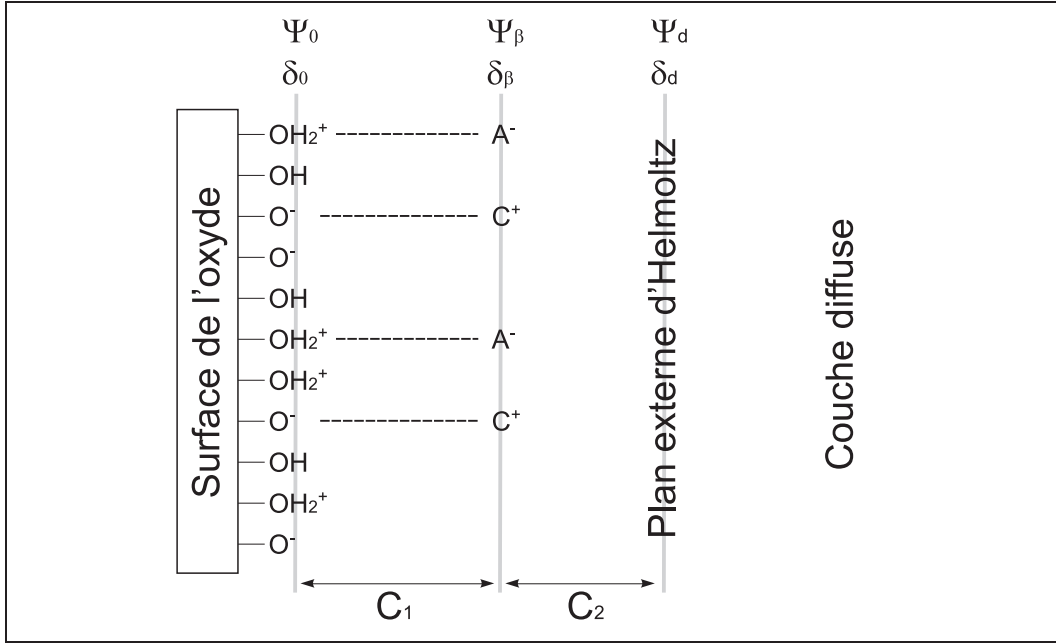


Figure 3.4 – Schéma de répartition des charges dans le cas du modèle triple couche (TLM). D'après Rudziński et al. (1998)

Le modèle décrit la formation des complexes de surface par des isothermes de type « *Langmuir* » :

$$\theta_i = \frac{K_i f_i}{1 + \sum_i K_i f_i}, \quad i = 0, +, A, C \quad (3.6)$$

où les taux d'occupation sont définis comme suit :

$$\begin{aligned}
 \sum &= [\text{SOH}^0] + [\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ \text{A}^-] + [\text{SO}^-\text{C}^+] + [\text{SO}^-] \\
 \theta_0 &= [\text{SOH}^0] / \sum \\
 \theta_+ &= [\text{SOH}_2^+] / \sum \\
 \theta_C &= [\text{SO}^-\text{C}^+] / \sum \\
 \theta_A &= [\text{SOH}_2^+ \text{A}^-] / \sum
 \end{aligned} \quad (3.7)$$

et les coefficients K_i sont définis comme suit

$$\begin{aligned}
 K_0 &= \frac{1}{K_{a2}^{int}} \\
 K_+ &= \frac{1}{K_{a1}^{int} \cdot K_{a2}^{int}} \\
 K_C &= \frac{{}^*K_C^{int}}{K_{a2}^{int}} \\
 K_A &= \frac{1}{K_{a2}^{int} \cdot {}^*K_A^{int}}
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

les coefficients f_i sont les fonctions suivantes de l'activité des l'ions C^+ et A^- :

$$\begin{aligned}
 f_0 &= \exp\left(-\frac{e\psi_o}{kT} - 2.3pH\right) \\
 f_+ &= f_0^2 \\
 f_C &= a_C \cdot \exp\left(-\frac{e\psi_o}{kT} + \frac{e\delta_0}{kTc_1}\right) \\
 f_A &= a_A \cdot \exp\left(-\frac{e\psi_o}{kT} - \frac{e\delta_0}{kTc_1} - 4.6pH\right)
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

où a_C et a_A sont respectivement l'activités des cations et de anions et c_1 est la première valeur de densité de capacité exprimée en Farad m^{-2} (cf. figure 3.4). L'activité des espèces en solution est liée à la force ionique du milieu par les coefficients d'activité.

La charge de surface de l'oxyde est liée aux taux d'occupation par une relation simple :

$$\delta_0 = N_s \cdot e \cdot (\theta_+ + \theta_A - \theta_- \cdot \theta_C) \tag{3.10}$$

où N_s est la densité de site de surface (sites/ m^2) et e la charge de l'électron. Soit encore

$$\delta_0 = N_s \cdot e \cdot \frac{K_+ f_+ + K_A f_A - K_C f_C - 1}{K_0 f_0 + K_+ f_+ + K_A f_A + K_C f_C + 1} \tag{3.11}$$

Cette équation permet de calculer δ_0 , par itérations, pour chaque valeur de pH.

Par ailleurs, elle s'applique au cas particulier où $pH = PZC$ (*Point of Zero Charge*) pour lequel $\delta_0 = 0$ et $\psi_0 = 0$. On obtient alors une relation liant les activités a_C et a_A à la valeur de PZC et aux constantes d'équilibre. Enfin, en considérant les faibles concentrations en espèces dissoutes pour lesquelles $a_C = a_A = a$, les auteurs obtiennent l'expression de PZC :

$$PZC = \frac{1}{2}(pK_{a2}^{int} + pK_{a1}^{int}) \quad PZC = \frac{1}{2}(p^*K_A^{int} + p^*K_C^{int}) \tag{3.12}$$

Ce résultat découle de l'indépendance de la valeur de PZC et de a .

En approfondissant ce modèle, Rudziński *et al.* (1997a,b, 1998) parviennent à exprimer la relation liant une variation de pH et la variation de chaleur associée. Ce développement est fondé sur l'équation suivante :

$$\Delta Q = \int_{\text{pH}}^{\text{pH}+\Delta\text{pH}} \sum_i Q_i \left(\frac{\partial \theta_i}{\partial \text{pH}} \right)_T d\text{pH} \quad i = 0, +, A, C \quad (3.13)$$

où les valeurs Q_i sont les chaleurs molaires différentielles de formation des complexes de surface. Ces dernières s'expriment en fonction du pH, de la température et des concentrations des espèces dissoutes.

Dans le cas précis de la modélisation de l'adsorption des ions phosphates, des approches simplifiées sont souvent utilisées dans la littérature. Ainsi, dans le modèle à « *capacité constante* », les ions ortho-phosphates adsorbés, les protons adsorbés et les ions hydroxides sont assignés à un même plan « *s* » (Stumm *et al.*, 1980) . Le modèle retient les hypothèses suivantes (Sposito, 1989) :

- La surface de l'adsorbant forme un plan de charge uniforme.
- Les ions de l'adsorbat sont assimilés à des charges ponctuelles.
- Ces derniers ne peuvent former que des complexes de sphère interne avec l'adsorbant.
- Le modèle exclu toute liaison latérale dans la couche adsorbée.

Les constantes des équilibres de complexation pour les différentes espèces ioniques susceptibles d'interagir avec la surface sont alors définies comme suit :

$$(\mathcal{SA}) = [\mathcal{SA}] \exp \left(\frac{zF\psi}{RT} \right) \quad (3.14)$$

où (\mathcal{SA}) est l'activité d'un complexe de surface de valence z et $[\mathcal{SA}]$ est l'excès de surface de ce dernier (en moles kg^{-1}). ψ est le potentiel électrique de la surface. Ici encore, le lien entre le potentiel électrique à la surface de l'adsorbant et la charge de surface fait intervenir une valeur de capacité C :

$$\sigma_p = \frac{S}{F} C \psi \quad (3.15)$$

C est considérée comme indépendante de σ_p , du pH et de la force ionique du milieu. L'équation 3.14, dite de Stern, est en fait une loi de Henry. Elle dérive de l'équation de Langmuir applicable aux très faibles degrés de recouvrement de la surface de l'adsorbant. Pour cette raison, son utilisation ne peut être que réduite.

Ces hypothèses fournissent un jeu d'équations suffisant pour déterminer les activités des ions, lorsque sont pris en compte la conservation de masse et de charge.

Cette approche est utilisée avec succès pour simuler l'adsorption sur des surfaces d'oxydes ou parfois d'argiles (Motta et Miranda, 1989) . Elle permet généralement

de reproduire fidèlement la dépendance entre l'adsorption et le pH ou la force ionique du milieu (Goldberg et Glaubig, 1985, 1988; Xue et Traina, 1996). En outre elle rend compte des éventuelles compétitions entre adsorbats (Goldberg et Traina, 1987; Nilsson *et al.*, 1996). Enfin, l'adsorption des ions phosphates sur des surfaces d'oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium se prête particulièrement bien à la modélisation à capacité constante (Goldberg et Sposito, 1984; Goldberg, 1985).

3.3.4 Modèle thermodynamique de l'adsorption d'ions

En dépit de leur complexité croissante, les théories qui s'attachent à décrire la répartition des charges au voisinage de la surface des minéraux chargés, immergés dans des solutions aqueuses, demeurent approximatives. Elles se fondent toutes sur l'hypothèse de l'homogénéité énergétique des surfaces (répartition homogène de la charge σ_0). En outre, l'intégration des équations de Stern Grahame suppose l'absence de liaison latérale dans la couche adsorbée et une adsorption faible ($\theta \ll 1$).

L'approche thermodynamique, en revanche, permet de s'affranchir des considérations relatives à la nature de l'interface. Elle repose sur l'expression des grandeurs extensives du système. C'est ce qu'illustre les paragraphes qui suivent.

Les modèles dérivés des travaux de Gouy-Chapman et de Stern-Grahame, sont limités par la nécessité de décrire l'arrangement de l'adsorbat à proximité de la surface. L'approche thermodynamique s'affranchit de cette contrainte.

Equation générale de l'adsorption localisée sur une surface homogène.

Cases (1979) se fonde sur l'expression de l'énergie libre pour calculer l'équation d'équilibre de molécules de surfactant sur une surface homogène. En effet, l'énergie libre d'un système formé d'une solution aqueuse comportant un adsorbant ainsi que des ions d'adsorbat peut s'écrire :

$$F = F_{so} + N_s \mu_s + F_a \quad (3.16)$$

où F_{so} est l'énergie libre de l'adsorbant (solide), N_s est le nombre de moles d'adsorbat dissout, μ_s est le potentiel chimique de l'adsorbat dissout et F_a est l'énergie libre de l'espèce adsorbée. En considérant que l'adsorption ne modifie pas F_{so} , on calcule alors la variation d'énergie engendrée par l'adsorption isobare de N_a molécules de l'adsorbat sur une surface initialement exempte de molécule adsorbée :

$$\Delta F = F_a - N_a \mu_s \quad (3.17)$$

à l'équilibre, le travail d'adsorption est minimal, ce qui s'écrit :

$$\left(\frac{\partial F_a}{\partial N_a} \right)_{T,P,V} - \mu_s = 0 \quad (3.18)$$

Or, l'énergie libre de la phase adsorbée est liée à la fonction de répartition Z_a par la relation :

$$F_a = -kT \ln Z_a \quad (3.19)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

En utilisant l'approximation de Bragg-William qui revient à admettre que sur la surface chaque configuration a le même poids statistique, on peut détailler la part de la fonction de répartition liée à la position de la molécule :

$$Z_{ap} = \exp\left(-\frac{\bar{U}_a}{kT}\right) \cdot \sum_i g_i \quad (3.20)$$

où \bar{U}_a représente l'énergie potentielle moyenne des molécules adsorbées « au repos » et g_i est la dégénérescence de la configuration superficielle i .

En considérant que $\bar{U}_a = -T_a$ où T_a est le travail de désorption des N_a molécules, il vient :

$$\bar{U}_a = -N_a \varphi_a^0 - \frac{\omega \theta N_a}{2} \quad (3.21)$$

où φ_a^0 représente, par molécule, l'énergie normale adsorbat adsorbant, ω est la somme par molécule de toutes les interactions latérales quand le degré de recouvrement est égal à 1 et θ est le degré de recouvrement correspondant aux N_a molécules.

Par ailleurs, le terme $\sum_i g_i$ peut être exprimé en fonction de θ si l'on utilise la formule de stirling :

$$k \sum_i g_i = -kM (\theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln (1 - \theta)) = S_c \quad (3.22)$$

où S_c représente l'entropie intégrale de configuration.

Enfin, la part de la fonction de répartition qui comporte tous les termes entropiques, excepté celui qui est lié à l'entropie externe de configuration, s'écrit Z^{N_A} avec :

$$Z = z'_a \cdot z_{a,ext vib} \cdot z_{a,rot} \quad (3.23)$$

où z'_a est la fonction de partition relative aux degrés de liberté interne de la molécule adsorbée (en particulier la vibration interne), $z_{a,ext vib}$ est la fonction de partition de la vibration externe et $z_{a,rot}$ est la fonction de partition relative aux rotations externes.

La décomposition de F_a en différents termes permet de calculer $(\partial F_a / \partial N_a)_{P,V,T}$. La condition d'équilibre rappelée à l'équation 3.18 conduit alors à la formule générale suivante (Cases et Villieras, 1992) :

$$\boxed{kT \ln C_e = -\bar{\varphi}_a - kT \ln W_a + kT \ln \frac{\theta}{1 - \theta}} \quad (3.24)$$

où C_e est la concentration molaire de la couche adsorbée à l'équilibre. $\bar{\varphi}_a$ représente le travail différentiel de désorption au taux de recouvrement θ (soit l'opposé de l'énergie potentielle par molécule). On montre que :

$$\bar{\varphi}_a = \varphi_a^0 + \omega \theta \quad (3.25)$$

Le terme $kT \ln \theta / (1 - \theta)$ correspond à l'entropie externe de configuration pour une molécule adsorbée. Le terme $kT \ln W_a$ représente la somme de tous les autres termes entropiques pour une molécule adsorbée. La formulation de W_a est liée à μ_s et donc aux fonctions de partitions de la molécule dans la solution. On montre que :

$$W_a = \mathcal{N}_a \frac{z'_a \cdot z_{a,ext vib} \cdot z_{a,rot}}{z'_s \cdot z_{s,trans} \cdot z_{s,rot}} \quad (3.26)$$

où \mathcal{N}_a est le nombre d'Avogadro et où l'on retrouve les fonctions de partition, pour une molécule de la solution, relatives à la vibration interne (z'_s), la translation autour de son centre de gravité ($z_{s,trans}$) et la rotation externe ($z_{s,rot}$). En fait, le terme $z_{s,trans}$ est ici exprimé sous forme réduite de façon à exprimer C_e en moles par unité de volume (Cases, 1979). Notons que si l'on admet que l'adsorption n'altère pas les vibrations internes de l'adsorbat, on peut écrire $z'_a = z'_s$, et simplifier l'écriture de W_a .

L'équation 3.24, initialement développée pour expliquer le comportement de surfactants, doit être considérée comme une expression générale de l'adsorption sur une surface homogène. Elle ne suppose aucune hypothèse préalable sur la nature des interactions entre adsorbat et adsorbant. Elle ne s'appuie pas sur une modélisation de la répartition des charges au voisinage de la surface.

Dans ce modèle, l'énergie normale adsorbat-adsorbant est responsable du phénomène d'adsorption. La présence de liaisons latérales nulles, faibles ou fortes détermine le mode d'adsorption.

Lien entre les isothermes classiques d'adsorption sur surface homogène et l'équation générale. Applications à la modélisation de l'adsorption du phosphore.

L'ensemble des isothermes connues, pour modéliser l'adsorption sur surface homogène, dérive des équations 3.24 et 3.25. Cette filiation peut être montrée en considérant les quatre cas schématisés à la figure 3.5.

Dans le cas où l'adsorption est limitée à une monocouche, en absence de liaisons latérales, l'équation 3.24 conduit à l'isotherme de *Langmuir* et aux faibles valeurs de la concentration à la loi de *Henry* :

$$\theta = \frac{C}{C + B} \quad (3.27)$$

où B est une constante qui contient les termes entropiques et l'énergie différentielle de d'adsorption. On a par ailleurs (équation 3.25):

$$\bar{\varphi}_a = \varphi_a^0 = Cte \quad (3.28)$$

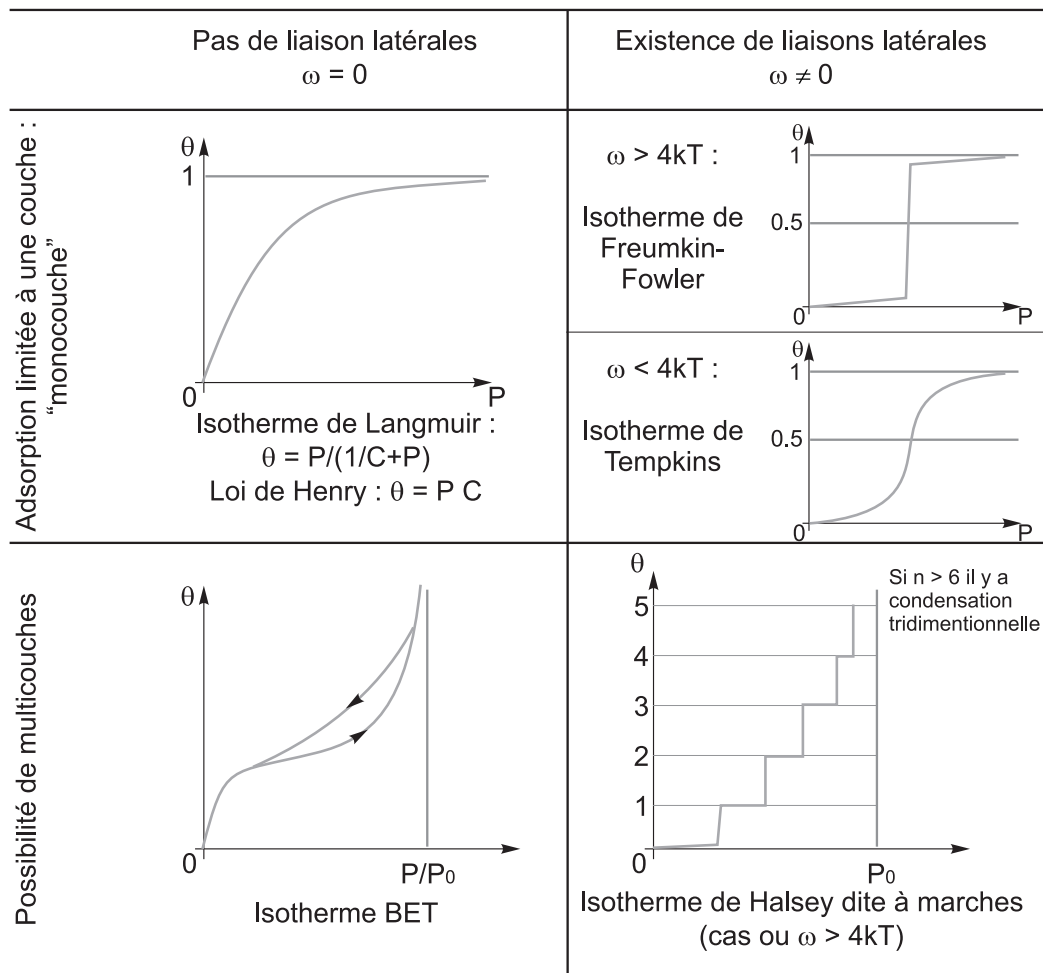


Figure 3.5 – Cas particuliers de l'équation générale d'adsorption localisée sur surface homogène

Pour en revenir à Irving Langmuir (1881-1957), rapellons que ce chimiste et physicien américain³, a étudié l'adsorption de différents gaz sur des surfaces minérales. Pour modéliser les résultats obtenus, il propose une relation dérivant de la loi d'action de masse (Langmuir, 1918). Cette équation : *l'isotherme de Langmuir*, transposée à l'adsorption d'ions en solution, est encore très employée (Schulthess et Sparks, 1991). Elle est souvent démontrée, sans référence à l'équation générale de l'équation localisée sur surface homogène, en considérant des sites d'adsorption, S, de l'adsorbant occupés par l'adsorbat, A, suivant une stœchiométrie 1/1. L'activité des sites de surface est supposée proportionnelle à leur concentration dans la solu-

3. Irving Langmuir est le découvreur de la notion d'électrovalence ainsi que l'inventeur de l'ampoule électrique. Le prix Nobel lui a été décerné en 1932 pour ses travaux sur la physico-chimie des surfaces.

tion. L'application de la loi d'action de masse conduit alors à l'équation suivante :

$$[SA] = [S_T] \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]} \quad \text{avec} \quad K_{ads} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (3.29)$$

où $[SA]$ est la concentration sites occupés et $[S_T]$, la concentration total de site d'adsorption. Les concentrations $[SA]$ et $[S_T]$ sont souvent traduites en nombre de moles par unité de masse d'adsorbant. Elles sont alors notées Γ et Γ_{max} (Stumm et Morgan, 1996) ou plus simplement x et x_m (Sanyal et De Datta, 1991). Cette équation est généralement transcrite en employant θ , le taux d'occupation. L'équation 3.29 devient alors :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_{ads}[A] \quad (3.30)$$

Les premiers à adapter les isothermes de Langmuir à la description de l'adsorption d'ions phosphates sur le sol furent Olsen et Watanabe (1957). Les promoteurs de cette formulation indiquent qu'elle permet d'accéder à une capacité d'adsorption maximale. Cependant, l'expérience montre qu'elle ne permet de décrire les résultats des isothermes que pour un intervalle limité de concentrations (Probert, 1983). En fait, les limites de cette approche reflètent les hypothèses de départ :

- Seul un type de site d'adsorption, S, est pris en compte. Ce postulat est éventuellement justifié en ce qui concerne l'adsorption sur un seul type de surface minérale. En revanche, comme le rappelle le paragraphe 2.3, les « puits » de phosphore dans les sols peuvent être multiples.
- L'approche globale qui a permis d'écrire l'équation générale a permis de souligner que l'équation de Langmuir supposait l'absence de liaisons latérales ($\omega = 0$). Cette hypothèse n'est pas applicable au cas des ions phosphates adsorbés dont la charge interagit avec les groupements voisins.

Afin de rendre compte de la présence probable de plusieurs surfaces réactives dans les sols, des *isothermes de Langmuir à surface multiples* ont été utilisées. Ces dernières dérivent directement de l'équation 3.29. Elles s'écrivent :

$$x = \sum_{i=1}^{i=n} x_{mi} \frac{K_i[A]}{1 + K_i[A]} \quad (3.31)$$

où x est la quantité d'ions adsorbés par unité de masse de sol ; x_{mi} est le nombre de sites réactifs de la surface i , par unité de masse de sol et K_i est la constante de réaction de l'adsorption sur un site de la surface i . Parfois les résultats expérimentaux d'adsorption se prêtent à la modélisation par une surface double : $n = 2$ (Holford *et al.*, 1974; Rāja, 1975b,a). Cependant, certains auteurs multiplient les paramètres ajustables en considérant des surfaces triples (Ryden *et al.*, 1977).

On verra ci-après que l'extrapolation de l'équation 3.24 au cas d'une surface énergiquement hétérogène permet une approche plus rigoureuse de l'adsorption, dans le cas de sites multiples.

Dans le cas où l'adsorption est limitée à une monocouche et les liaisons latérales sont faibles ($\omega < 4kT$), la courbe obtenue est une isotherme de *Temkin*. La couche adsorbée se remplit progressivement avec l'augmentation de la concentration d'équilibre (changement de phase du deuxième ordre). Sur tout le domaine de remplissage de la couche, l'équation 3.25 est applicable.

Bache et Williams (1971) emploient une forme simplifiée de l'isotherme de Temkin, pour θ compris entre 0,3 et 0,7, qui s'écrit :

$$\frac{x}{b} = \frac{RT}{a} \ln(Ac) \quad (3.32)$$

où A et a sont des coefficients et b représente le maximum d'adsorption de Langmuir. Cependant, dans le cas des ions phosphates, cette formulation n'améliore pas significativement l'ajustement du modèle aux données expérimentales (Mead, 1991).

Lorsque l'adsorption est limitée à une monocouche et les liaisons latérales sont fortes ($\omega > 4kT$), l'isotherme (dite de *Frumkin-Fowler*, de *Fowler-Guggenheim* ou de *Bragg-Williams*) présente, pour une valeur de la concentration C^* , une marche verticale qui traduit la condensation bidimensionnelle de l'adsorbé sur la surface (changement de phase du premier ordre). La couche adsorbée passe brutalement d'un état diluée ($\theta \simeq 0$) à un état condensé ($\theta \simeq 1$). On applique alors l'approximation 0-1 de la condensation bidimensionnelle. Sur le domaine de la marche, l'équation 3.25 devient :

$$\bar{\varphi}_a = \varphi_a = \varphi_a^0 + \frac{\omega}{2} \quad (3.33)$$

L'énergie d'adsorption par molécule devient indépendante de θ . L'énergie différentielle est devenue une grandeur molaire. Dans ce cas, il est possible d'utiliser le formalisme de Cases et Mutaftschiev (1968) (voir aussi Cases et Villiéras (1992)) et de comparer l'organisation de la couche adsorbée avec celle d'un plan réticulaire de la propre substance de l'adsorbé à la saturation, prise comme phase de référence. La soustraction des deux équations d'équilibre (phase adsorbée - milieu ambiant et phase de référence - milieu ambiant) conduit à l'équation réduite de *Cases-Mutaftschiev*. Si l'on admet, en outre, que la couche adsorbée à la même organisation que le plan réticulaire de la phase de référence (égalité des liaisons latérales et des termes entropiques autres que l'entropie de configuration externe), il vient :

$$kT \ln C_e - kT \ln C_0 = \Delta\mu = (\varphi_0^0 - \varphi_a^0) + \frac{\omega}{2}(1 - 2\theta) + kT \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (3.34)$$

Dans cette expression, C_0 est la valeur de la concentration de saturation de l'adsorbat et φ_0^0 la moitié des énergies normales par molécule située dans la position du pas répétable de la phase de référence. La position de la marche caractéristique de la condensation bidimensionnelle est donnée par la valeur particulière de $\theta = 1/2$. La valeur correspondante de la sous saturation, $\Delta\mu$, est alors égale à :

$$\Delta\mu^* = \varphi_0^0 - \varphi_a^0 \quad (3.35)$$

Dans le domaine de l'adsorption $\varphi_0^0 < \varphi_a^0$, $\Delta\mu^*$ est toujours négatif. La marche est située à des valeurs de la sous saturation d'autant plus fortes que φ_a^0 est grand devant φ_0^0 .

À la saturation ou en sursaturation ($\varphi_0^0 \geq \varphi_a^0$), la condensation tridimensionnelle de l'adsorbat est possible dans la solution et sur la surface. La couche adsorbée devient très épaisse si la quantité d'adsorbat est suffisante.

En science du sol, l'équation de Frumkin-Fowler est souvent présentée sous la forme simplifiée suivante :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) = B[A] \quad (3.36)$$

où a est un coefficient d'interaction entre les ions adsorbés, positif en cas d'attraction et négatif en cas de répulsion (Kuo, 1988; Stumm et Morgan, 1996).

Notons que l'équation 3.34 est fondée sur l'hypothèse d'une variation linéaire de l'énergie des interactions latérales avec le taux d'occupation (voir l'équation 3.25). Des approches très empiriques envisagent d'autres relations entre θ et $\overline{\varphi}_a$. C'est le cas de Sibbesen (1981), qui propose une équation de Langmuir « étendue ». Dans sa formulation, le terme K_{ads} de l'équation 3.29 est remplacé par une fonction puissance inverse de la concentration c : Bc^{-d} . Ainsi, quand c augmente, le terme Bc^{-d} diminue donc δG_{ads}^0 augmente. L'expression obtenue à la forme :

$$x = \frac{ABc^{-d}c}{1 + Bc^{-d}c} \quad (3.37)$$

où A, B et d sont trois paramètres ajustables. A représente, en fait, x_m , le nombre total de sites réactifs.

Mais on voit l'incohérence que constitue l'emploi d'une isotherme de Langmuir, qui suppose une absence de liaisons latérales, modifié empiriquement pour simuler de telles interactions.

Le cas de l'adsorption de plusieurs couches, qui peut se produire avec un gaz⁴, ne s'applique pas à l'adsorption spécifique d'ions phosphates. En effet, lors de l'adsorption d'ions inorganiques à l'interface solide-solution aqueuse, la phase adsorbée est limitée à une couche puisque le dépôt de la première couche sature les sites d'adsorption et empêche le dépôt d'une couche d'ions de même signe.

On notera que le raisonnement applicable en cas d'absence de liaisons latérales conduit à une isotherme BET.

Si l'adsorption de plusieurs couches est possible, avec des liaisons latérales fortes ($\omega > 4kT$), on a formation d'une isotherme à marches dite de *Halsey* (en principe, 4 à 5 couches adsorbées au maximum, avant la condensation tridimensionnelle). Dans le cas de tensio-actifs ioniques, le nombre de couches adsorbées est limité à 2 (Cases, 1979), dans le domaine de l'adsorption c'est-à-dire en sous saturation.

Lorsque les surfaces sont énergiquement hétérogènes, il est facile de traiter ce cas l'adsorption, si les liaisons sont fortes dans la couche adsorbée (Cases, 1979). Si l'on admet que la surface est formée de n domaines homogènes, d'énergie normale $\varphi_{a,i}^0$ et d'extention S_i (où i varie de 1 à n), dans le domaine du remplissage de la première couche, la forme de l'isotherme expérimentale dépendra d'une double distribution :

Sur l'axe des ordonnées de l'importance des aires S_i , on peut, en effet, écrire :

$$\theta = \sum_i \frac{S_i \theta_i}{S} = \sum_i \frac{S_i}{S} \quad (3.38)$$

Un domaine homogène i ne pouvant être que vide ou plein (approximation 0-1 de la condensation bidimensionnelle).

Sur l'axe des abscisses de la distribution des énergies normales adsorbat - adsorbant, $\varphi_{a,i}^0$ des différents domaines i . On a alors :

$$\Delta\mu_i^* = \varphi_0^0 - \varphi_{a,i}^0 = Cste - \varphi_{a,i}^0 \quad (3.39)$$

Cette dernière expression montre que les différents domaines homogènes se remplissent par ordre d'énergies décroissantes. Les domaines les plus énergétiques se remplissent les premiers. Si le nombre de domaines homogènes est faible (cinq ou six), l'isotherme présentera des marches d'extension proportionnelle à S_i dans le domaine de la formation de la monocouche. Si la surface est très hétérogène, l'isotherme est alors continue et chaque point représente un domaine homogène.

Dans le cas d'adsorption en milieu aqueux, le fait d'être dans l'obligation d'utiliser la méthode point par point pour la construction de l'isotherme, c'est-à-dire de changer d'échantillon pour la détermination de chaque point de l'isotherme conduit

4. Le champ de surface influence le dépôt de plusieurs couches dans le cas de l'adsorption de molécules de gaz. Le nombre maximum de couche est de cinq. En effet, très rapidement $\varphi_0^0 \simeq \varphi_a^0$.

à l'obtention d'une isotherme continue dans la mesure où la distribution énergétique n'est pas constante d'un échantillon à l'autre (Cases, 1967; Cases et Villieras, 1992). En conclusion, dans ce cas précis, la forme de l'isotherme ne peut renseigner que sur l'hétérogénéité superficielle des adsorbants.

Si la condensation bidimensionnelle n'est pas possible, dans le cas des surfaces hétérogènes, on peut utiliser l'isotherme de Freundlich. Cette isotherme est employée pour comparer, notamment dans le traitement des eaux, l'affinité de différents adsorbants pour un type d'adsorbat - par exemple les acides humiques - dans le cas où le logarithme de la quantité adsorbée Q_a croît linéairement avec le logarithme de la concentration d'équilibre C_e . On peut alors écrire :

$$Q_a = aC_e^b \quad (3.40)$$

où a et b sont des constantes. Ce cas est néanmoins traité depuis peu et de manière rigoureuse lorsqu'on dispose d'un enregistrement continu de l'isotherme obtenue :

- soit dans le cas de gaz, par volumétrie d'adsorption de quasi équilibre (Villieras *et al.*, 1997) ;
- soit à l'interface solide-solution aqueuse si l'on dispose par exemple de courbes de titration potentiométrique (Rudziński *et al.*, 1998).

L'isotherme de Freundlich⁵ reste la formulation la plus répandue pour modéliser des phénomènes d'adsorption.

En réalité, le recours à une équation parabolique empirique pour décrire des phénomènes d'adsorption apparaît dans les travaux commun de Van Bemmelen et Freundlich. Ce type d'équation avait d'ailleurs été proposé antérieurement par Boedeker (1859).

L'isotherme empirique a fait l'objet d'une première justification théorique par Henry (1922). Ce dernier émet l'hypothèse selon laquelle l'énergie libre de surface F est comprise entre deux extrêmes F_0 et F_1 , et varie linéairement selon le taux de couverture θ :

$$F = F_0(1 - \theta) + F_1\theta \quad (3.41)$$

Par ailleurs, θ et F sont liés par la relation de Gibbs :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial (\ln a)} \right)_{T,P} \quad (3.42)$$

5. Freundlich, chimiste allemand s'est distingué par son travail sur les colloïdes et la chimie des capillaires.

où Γ est « l'excès de surface » pour l'espèce ionique considérée, γ est la tension de surface et a est l'activité de l'adsorbat en solution. Pour une solution suffisamment diluée, la concentration de l'adsorbat se substitue à son activité et Γ peut être assimilé à x , nombre de moles adsorbées par unité de masse. Par ailleurs, γ et F sont numériquement identiques et $\theta = x/x_m$. On montre alors facilement que

$$x = kc^{1/n} \quad (3.43)$$

où $1/n = RTx_m/(F_o - F_1)$.

Plus récemment, Sposito (1980) a montré que l'équation de Freundlich pouvait dériver d'une intégration sur un *continuum* d'équations de Langmuir :

$$\frac{x}{m} = \int_{-\infty}^{+\infty} m(y) \frac{\exp(y)c}{1 + \exp(y)c} dy \quad (3.44)$$

où $y = \ln(K)$ et $m(y)$ est le coefficient pondérateur pour le terme de Langmuir dont le paramètre K est $\exp(y)$. La fonction $m(y)$ doit répondre à la contrainte :

$$x_{max} = \int_{-\infty}^{+\infty} m(y) dy \quad (3.45)$$

où la valeur x_{max} correspond au maximum d'adsorption. L'équation 3.44 est très générale et doit permettre d'intégrer tout type d'isotherme par un choix adéquat de fonction pondératrice $m(y)$. La fonction $m(y)$ qui peut s'écrire $m(\ln(K))$ associe en fait « un nombre de sites maximum » à chaque valeur d'énergie libre d'adsorption. En toute rigueur, de telles fonctions doivent faire correspondre une absence de site aux valeurs les plus extrêmes d'énergie : $\lim_{G \rightarrow 0} m(y) = \lim_{K \rightarrow -\infty} m(y) = 0$ ainsi que $\lim_{G \rightarrow \infty} m(y) = \lim_{K \rightarrow \infty} m(y) = 0$. Sposito (1980) a proposé une fonction $m(y)$ relativement complexe permettant d'intégrer l'équation 3.44 sous la forme :

$$\frac{x}{m} = \frac{Ac^\beta}{1 + (A/b)c^\beta} \quad (3.46)$$

où β , compris entre 0 et 1, est un paramètre de la fonction $m(y)$ et $b = x_{max}$. En fait Sposito (1980) montre que la fonction $m(y)$ qu'il propose est très proche d'une loi normale, centrée sur une valeur y_m . Le paramètre β détermine l'étendue de la distribution de la fonction $m(y)$ autour de la valeur y_m . Lorsque l'étendue de la distribution de la fonction $m(y)$ est très réduite, le paramètre β est proche de 1, C'est ce qu'illustre la figure 3.6. Dès lors, on a $(A/b)c^\beta \ll 1$ et le dénominateur de l'équation 3.46 est proche de 1. L'équation 3.46 prend alors exactement la forme de l'équation de Freundlich.

Cette démonstration suggère que la formulation de Freundlich est une généralisation de l'équation générale de l'adsorption sur surface homogène (3.24) en l'absence d'interaction latérales, au cas d'un nombre quasi-infini de petites surfaces, de répartition gaussienne d'énergie.

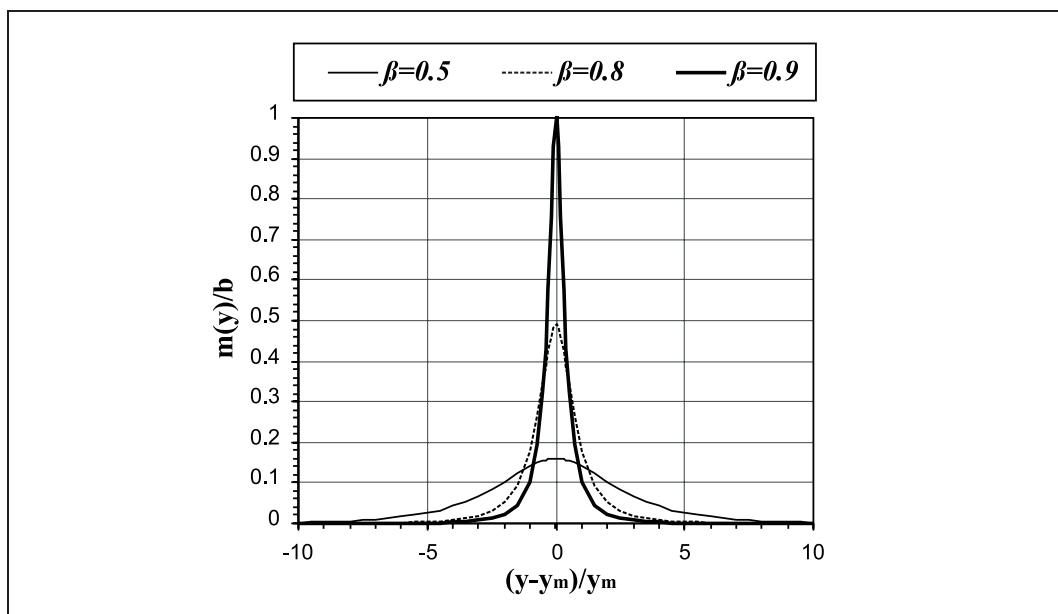


Figure 3.6 – Distributions des valeurs $m(y)$ ($y=\ln K$), qui conduisent à une isotherme de Van Bemmelen-Freundlich, d'après Sposito (1984).

3.3.5 La représentation des isothermes d'adsorption en science des sols

Dans le paragraphe qui précède, les isothermes d'adsorption classiques sont présentées comme des cas particuliers de l'équation générale de l'adsorption localisée sur surface homogène (équation 3.24 ou 3.34). Cependant, dans le domaine des sciences du sol, les hypothèses qui ont permis de simplifier l'équation générale, pour aboutir à une formulation «classique», sont souvent négligées. Ainsi, l'équation de Langmuir est-elle utilisée abusivement, pour des surfaces hétérogènes ou lorsque l'existence d'interactions latérales est avérée. En fait, pour un même ensemble de données expérimentales, un ajustement satisfaisant peut être obtenu avec différents modèles (Berkheiser *et al.*, 1980; Harter et Smith, 1981). D'ailleurs, dans une certaine gamme de concentrations, même le résultat d'une précipitation peut s'apparenter à une isotherme d'adsorption (Sposito, 1984). Le consensus qui s'est dessiné, en matière de choix de modèle d'adsorption, est que les différentes équations d'isothermes doivent être considérées comme des méthodes strictement empiriques de représenter des données expérimentales (Goldberg et Sposito, 1984).

La pertinence du choix d'un modèle est alors jugée uniquement d'après la qualité des ajustements aux données expérimentales (Holford *et al.*, 1974; Barrow, 1978; Berkheiser *et al.*, 1980; Travis et Etnier, 1981). Cependant, le choix du modèle ainsi que les informations qui en sont déduites, dépendent alors du plan choisi pour la représentation graphique des données expérimentales. C'est ce qu'illustre la figure 3.7.

La représentation la plus courante utilise le plan $Q_a \parallel C_e$ de la quantité ad-

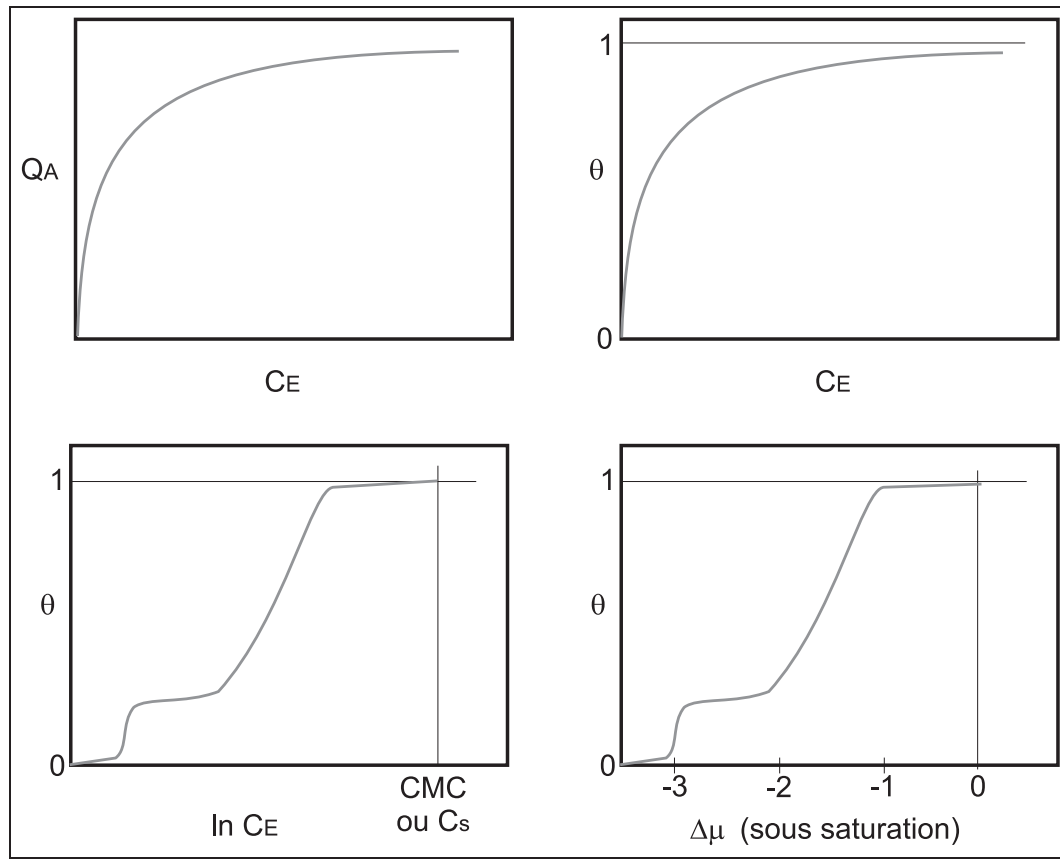


Figure 3.7 – Choix d'une représentation graphique pour illustrer une isotherme d'adsorption. $\Delta\mu$ est la sous saturation par rapport à une phase de référence (dimension kT).

sorbée en fonction de la concentration d'équilibre. C_e est généralement exprimée en moles L^{-1} et Q_a est habituellement exprimée en moles g^{-1} . L'économie d'une mesure de surface spécifique afin d'exprimer la quantité d'adsorbant fixée sur la surface Q_a en moles m^{-2} empêchera toute recherche en vue de comparer l'efficacité d'élimination d'un adsorbant par différents solides (ou différents constituants du sol).

Pour permettre cette comparaison, il convient d'exprimer la quantité adsorbée Q_a en moles m^{-2} , ou mieux, d'employer le plan $\theta \parallel C_e$. Dans ce plan, les isothermes ont souvent une «forme de type Langmuir» et peuvent être modélisées par cette expression mathématique. Mais, la constante obtenue n'aura pas la signification de celle de l'équation 3.27, puisque le solide utilisé est probablement hétérogène. La forme vient du fait que pour $C_e = 0$, on a $Q_a = 0$ ou $\theta = 0$ et que la courbe atteint une asymptote de valeur Q_{max} , à la saturation de la monocouche. On se sert de ce plan pour connaître avec précision la valeur de Q_{max} . Celle-ci est obtenue en retraçant l'isotherme dans le plan $Q_a^{-1} \parallel C_e^{-1}$. L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue, aux fortes valeurs de C_e , conduit au calcul de Q_{max} . Sa détermination permet alors de construire l'isotherme dans le plan $\theta \parallel C_e$, puisque $\theta = Q_a/Q_{max}$. Cependant, il n'est pas possible avec une telle représentation d'étudier dans de bonnes conditions,

le remplissage de la monocouche et d'avoir accès à l'hétérogénéité superficielle. En effet, tous les points sont quasiment sur une droite de pente élevée.

Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser soit le plan $\theta \parallel \log C_e$ soit le plan $\theta \parallel \Delta\mu$. Dans le premier, on pourra étudier l'hétérogénéité superficielle par la construction de l'isotherme dérivée (Cases et Mutaftschiev, 1968). Il est aussi possible de vérifier sans ambiguïté si le mécanisme d'adsorption a pour origine la condensation bidimensionnelle sur surface hétérogène. C'est ce que montre (Cases, 1979) en comparant les isothermes obtenues avec une série homologue de tensio-actifs ioniques à longue chaîne aliphatique. Les isothermes obtenues présentent toutes la même pente dans le domaine du remplissage de la monocouche, quelle que soit la valeur des énergies latérales attractives.

Le plan $\theta \parallel \Delta\mu$ sera utilisé pour connaître sans ambiguïté l'importance de la liaison normale adsorbat-adsorbant. Pour reprendre l'exemple précédent, Cases (1979); Cases et Villieras (1992) montrent que toutes les isothermes obtenues avec la même série homologue de tensio-actifs seront superposées dans le plan $\theta \parallel \Delta\mu$ (équation 3.39). Les isothermes seront d'autant plus déplacées vers les fortes valeurs de la sous saturation que les énergies normales adsorbat-adsorbant seront élevées.

3.3.6 Aspects cinétiques des phénomènes de sorption

La cinétique des phénomènes de sorption a déjà été évoquée au paragraphe 3.2. Elle explique en effet pourquoi les concentrations en phosphore dans la solution des sols sont plutôt contrôlées par des phénomènes d'adsorption ou de désorption. On verra par la suite, que le paragraphe 3.4, consacré au caractère « assimilable » du phosphore du sol, est aussi l'occasion d'une réflexion quant à l'importance des aspects cinétiques de l'adsorption ou de la désorption du phosphore.

Lors de la réalisation d'isothermes, il est apparu que la sorption initiale du phosphore était un phénomène rapide durant les premières heures ou les quelques premiers jours. Mais cette première phase est suivie d'une période durant laquelle les concentrations en phosphore dissous continuent à diminuer lentement (Rāja et Fox, 1972; Barrow et Shaw, 1974; Ryden *et al.*, 1977; Skřivan et Fafejtová, 1983). Dans la plupart des cas, les auteurs doutent qu'un véritable équilibre soit atteint au cours de l'expérimentation (Sanyal et De Datta, 1991). La réaction rapide initiale est considérée comme une adsorption réelle à la surface des oxy(-hydro)xydes ou des argiles (Muuns et Fox, 1976; Ibrahim et Pratt, 1982). Plusieurs interprétations ont été proposées en ce qui concerne la diminution ultérieure des teneurs en solutions. Certains y voit la preuve de la formation de phases minérales de phosphates, ou la transformation d'un minéral cryptocristallin en une phase mieux cristallisée et donc moins soluble (Ibrahim et Pratt, 1982). Cependant Barrow (1983) a montré que ce phénomène pouvait traduire la diffusion « pénétrative », à l'état solide, des ions phosphates initialement adsorbés à la surface des particules. Ce phénomène de diffusion se traduit alors par une irréversibilité partielle de l'adsorption. Bramley *et al.* (1992) ont montré que cette diffusion était sous l'influence de la température et de l'humidité du sol. Strauss *et al.* (1997) montrent que, dans le cas

d'une adsorption sur de la goethite, la diffusion est aussi influencée par le degré de cristallinité de l'adsorbant. Ils observent que l'évolution temporelle de la part du phosphore concernée par ce phénomène, correspond à une loi de diffusion dans un cylindre. En outre, ils remarquent que, lors d'une dissolution acide de la goethite, le phosphore est restitué beaucoup plus rapidement dans le cas des minéraux bien cristallisés.

Plusieurs auteurs se sont penchés sur la cinétique des réactions d'adsorption. Les formulations les plus classiques proposées sont résumées au tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Principales équations employées pour décrire la cinétique d'adsorption des ions phosphates sur les particules constitutives des sols. X est la quantité de phosphore adsorbée, C_0 et C sont les concentrations initiales et finales d'ions phosphates dans la solution, t est le temps de réaction. Adapté d'après Bolan et al. (1985); Sanyal et De Datta (1991).

Equation	Hypothèses
Cinétique du premier ordre $\ln C = \ln C_0 - Kt$	Le taux d'avancement est proportionnel soit à la concentration des ions en solution, soit à celle des sites vides
Cinétique d'ordre 2 $1/C_0 - 1/C = Kt$	Le taux d'avancement est proportionnel à la fois à la concentration des ions en solution et à celle des sites vides
Equation de diffusion $X = Rt^{(1/2)} + b$	Le taux d'avancement est limité par une étape de diffusion des ions phosphates soit de la solution vers la surface, soit de la surface vers l'intérieur des particules
Equation modifiée de Langmuir $X = b_1 + \Delta b_1 + b_2 k_2 C / (1 + k_2 C)$ $b_3 + k_3 C / (1 + k_3 C)$	Le taux d'avancement est proportionnel à la fois à la concentration des ions en solution et à celle des sites vides
Equation modifiée de Freundlich $X = Cat^b$	La réaction des phosphates dans le système fait intervenir trois compartiments A, B et C. La réaction s'écrit : $A \longleftrightarrow B \longleftrightarrow C$ Et c'est la seconde étape qui est limitante
Elovitch $X = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t)$	L'énergie d'activation de l'adsorption s'accroît linéairement avec le taux de couverture

Dans certains cas, la dépendance entre la température et la sorption ou la libération du phosphore est apparue limitée. L'énergie d'activation mise en jeu est donc faible. Cette observation serait, selon Sparks (1986), la confirmation que la cinétique de l'adsorption et de la désorption est limitée par des phénomènes de diffusion. D'autres données font cependant apparaître des énergies d'activation plus élevées (Barrow et Shaw, 1975; Barrow, 1979). Ces différences peuvent refléter les rôles respectifs des phénomènes d'adsorption chimique et de diffusion solide au sein des particules. Aussi, les études les plus récentes distinguent deux termes dans l'équation cinétique, afin de rendre compte de l'adsorption rapide et de la diffusion (Van Riemsdijk *et al.*, 1984; Van der Zee et Van Riemsdijk, 1991). Le processus lent est alors décrit, notamment pour des surfaces d'oxydes, par une fonction de

« l'exposition » (Van der Zee et Van Riemsdijk, 1988; Freese *et al.*, 1995b,a). Ce paramètre est défini par une équation de la forme :

$$I(t_f) = \int_0^{t_f} (c(t) - c_e) dt \quad (3.47)$$

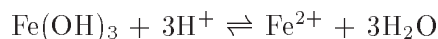
où, $I(t_f)$ est l'exposition après un temps t_f , $c(t)$ est la concentration de la solution au temps t et c_e est la concentration théorique à l'équilibre. On verra que ces résultats méritent quelques considérations dans la prise en compte de l'interprétation des cinétiques d'échange isotopique.

Rôle du potentiel d'oxydo-réduction

La libération ou l'adsorption du phosphore en fonction des conditions d'oxydo-réduction, est relativement peu documentée. En effet, les travaux menés sur le phosphore sont généralement guidés par des considérations agronomiques (cf. § 3.3.1). Ils négligent, pour cette raison, les sols hydromorphes, et sont consacrés à des sols sains, généralement bien drainés et donc aux conditions oxydantes assez constantes. En outre, les isothermes d'adsorption expérimentales ne sont généralement pas réalisées à l'abri de l'air. Le seul mélange de l'échantillon avec une eau oxygénée peut d'ailleurs favoriser la « réoxydation » des espèces réduites.

Le manque de connaissances relatives à la libération du phosphore en conditions réductrices, peut constituer une importante lacune de la réflexion actuelle relative à la dynamique du phosphore dans les sols. En effet, même dans les sols sains, des conditions réductrices localisées sont susceptibles d'apparaître à la faveur d'épisodes climatiques humides. En outre, des conditions réductrices durables peuvent être induites dans des « micro-sites » par la présence de matière organique. Or, les quelques travaux relatifs au phosphore des sols réducteurs font apparaître des comportements particuliers (Sanyal et De Datta, 1991). L'essentiel des résultats obtenus sur ce thème a trait aux sols inondés des rizières. Ils indiquent que l'inondation tend à améliorer la disponibilité du phosphore natif ou ajouté dans le sol (Ponnamperuma, 1985). En conséquence, la fertilisation phosphorée a généralement moins d'effet sur la production des rizières des zones basses. Celles-ci sont, en effet, plus régulièrement noyées et le phosphore natif libéré suffit déjà aux besoins des plantes (De Datta et Gomez, 1982).

La principale raison invoquée pour expliquer la libération du phosphore des sols inondés, est la réduction des oxydes de fer ferrique Willett (1986); De Datta *et al.* (1989); Quang et Dufey (1995). En effet, la réaction suivante permet d'expliquer l'activité des ions Fe^{2+} en solution (Ponnamperunna *et al.*, 1967) :



Cette réaction qui provoque une solubilisation du fer, serait à l'origine de la libération des ions phosphates adsorbés sur les surfaces des oxydes ou piégés dans le réseau cristallin. Les oxydes de fer les moins bien cristallisés (ferrihydrite) seraient

les premiers à subir cette dissolution par réduction. Willett (1989) montre que ce phénomène est à l'origine de l'essentiel du phosphore assimilable des sols immergés. Cependant une adsorption antagoniste paraît limiter l'activité du phosphore en solution. En fait, tant que la dissolution des oxydes de fer ferrique est incomplète, la fraction restante est plus réactive. En effet, la surface spécifique des oxydes est augmentée par la dissolution incomplète. Par ailleurs, le fer ferreux libéré est susceptible de précipiter sous forme de vivianite $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$. D'ailleurs, Fischer (1983) suggère que la dissolution réductive des oxydes de fer est accentuée en présence de phosphore, car la précipitation de vivianite contribue à limiter l'activité des ions Fe^{2+} en solution.

Cependant, Willett (1989) indique aussi que la libération du phosphore qui accompagne la réduction des oxydes de fer, est aussi le fruit de l'alcalinisation de la solution qui accompagne ces réactions. L'augmentation du pH favorise la désorption des ions phosphates fixés sur les oxydes de fer mais aussi d'aluminium, ainsi que sur les argiles.

L'évolution de la matière organique est aussi parfois évoquée pour expliquer le comportement du phosphore dans les sols immergés. En effet, la décomposition anaérobie induite par l'immersion se traduit par la libération d'acides organiques solubles (Tsutsuki et Ponnampetuma, 1987). Ces derniers pourraient alors accroître la solubilité des phosphates de calcium en complexant les ions Ca^{2+} . Ils sont aussi susceptibles d'entrer en compétition avec les espèces adsorbées sur les oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium.

Un rapide parallèle mérite d'être fait entre le comportement du phosphore dans les sols hydromorphes et dans les sédiments des plans d'eau. En limnologie, la libération du phosphore sous l'influence de conditions réductrices est un phénomène bien connu. Il se produit dans le fond des retenues déjà sujettes à l'eutrophisation. En effet, comme l'évoquait l'introduction de ce mémoire, l'excès de production d'autotrophes (phytoplancton) est une des conséquence de l'eutrophisation. Cette production primaire favorise la présence d'une population bactérienne importante et d'un taux de respiration très élevé. Ainsi, dans le fond des plans d'eau où sédimentent les débris végétaux et où, faute de lumière, la photosynthèse ne compense pas la respiration, des conditions anoxiques peuvent apparaître (Correll, 1998). Il peut ainsi y avoir une stratification chimique du plan d'eau. Les bactéries vont alors utiliser d'autres accepteurs d'électrons que l'oxygène. Elle peuvent ainsi réduire les oxydes de fer et de manganèse. Le largage de Fe, Mn et P dans le fond des retenues, en période de bloom algal, est un phénomène très généralement observé (Stauffer et Armstrong, 1986; Redshaw *et al.*, 1990). Buffle *et al.* (1989) ont, en outre, montré que dans un lac sujet à une stratification chimique, l'interface entre l'épilimnion oxydant et l'hypolimnion réducteur était le lieu privilégié de la reprécipitation conjointe de particules de fer et de phosphore. Ces particules analysées par STEM/EDS montrent un ratio $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$ constant de l'ordre de 0,5 (De Vitre *et al.*, 1988).

Or, l'existence de composés ferroso-ferrique dans les sols hydromorphes a récemment été démontrée par spectroscopie Mössbauer (Trolard *et al.*, 1996, 1997). L'apparition fugace de ces composés, de type « rouille verte », semble accompagner la ré-oxygénation d'un milieu réducteur (à la suite d'un épisode pluvieux par exemple). Cette observation suggère une analogie avec les observations de De Vitre *et al.* (1988). Il est, en effet, possible que ces composés soient déterminants à l'égard de l'immobilisation des phosphates libérés lors du passage en conditions réductrices.

3.4 Le caractère « assimilable » du phosphore et la notion de « bio-disponibilité »

3.4.1 Les stratégies d'absorption et de rétention du phosphore utilisées par les plantes

Ainsi que le rappelle le paragraphe 3.1, plusieurs mécanismes permettent l'absorption du phosphore par les plantes :

- L'interception racinaire désigne l'absorption des éléments nutritifs par interception par la racine (et les mycorhizes, cf ; 3.4.2) lors de sa croissance, sans qu'aucun déplacement d'ion ne soit mis en jeu. Dans le cas du phosphore, cet apport n'excède pas 1 % des besoins de la plante (Barber, 1984) .
- Le flux de masse ou « advection⁶ » est le flux lié à l'absorption d'eau par la plante qui compense ainsi l'évapotranspiration. Le flux d'advection du phosphore ne représente également qu'une faible fraction du phosphore assimilé par la plante (Fardeau, 1981).
- La diffusion désigne le mouvement des ions dans la solution, engendré par un gradient de concentration. Dans le cas du phosphore, le prélèvement actif par les racines et, le cas échéant, les mycorhizes entretiennent ce gradient. Ainsi, la diffusion associée à la libération conjointe du phosphore lié à la fraction solide du sol, assure l'essentiel des besoins de la plante.

Dans le cas du phosphore minéral du sol, la libération du phosphore dans la solution fait intervenir la dissolution et la désorption. Elle est favorisée par l'excrétion de protons par la racine, mais aussi par la libération d'acides organiques. En effet, environ 10 % du carbone assimilé par les plantes est libéré dans la rhizosphère sous forme d'exsudats capables de complexer les ions métalliques (Gobat *et al.*, 1998). Ainsi, les plantes adaptées à des sols carencés en phosphore (colza, lupin, choux) émettent des quantités importantes de citrate dans la solution du sol, ce qui a pour effet de favoriser la dissolution de l'apatite (Sommelier *et al.*, 1996).

6. De nombreux auteurs parlent plutôt du flux de convection. Mais ce terme est impropre. Il désigne, en physique, les mouvements qui s'opèrent dans un système fermé où le liquide est susceptible de « revenir à son point de départ ».

Dans le cas du phosphore organique, la libération est favorisée par l'action enzymatique. En effet, les enzymes excrétées dans le sol par les racines, les mycorhizes et la faune bactérienne comptent une large gamme de composés capables d'hydrolyser les molécules organiques riches en phosphore. Les principales enzymes répertoriées pour ce type d'action sont les phosphatases acides ou alcalines, les phytases et les phosphomonoestérases.

3.4.2 Les mycorhizes

Définition

Les *mycorhizes* sont des partenaires fongiques symbiotiques de la plante. Dans les milieux naturels, près de 80 % des plantes vasculaires sont susceptibles de présenter des associations mycorhiziennes (Gobat *et al.*, 1998). La fonction du champignon est alors primordiale dans tout ou partie du cycle de la plante, mais surtout pour la nutrition (Plenchette, 1991). De nombreuses modalités de symbiose sont possibles. Mais le schéma de base est le suivant : la plante, organisme autotrophe, fournit des sucres au champignon et celui-ci contribue à l'alimentation de la plante en sels minéraux.

Les champignons mycorhiziens comportent quatre « régions » fonctionnelles :

- La région d'interface avec la plante, située autour de la racine, dans ses tissus, voire dans les cellules corticales, constitue la *mycorhize* proprement dite.
- Le réseau d'hyphes fines, chargé de la nutrition du champignon constitue la « *mycorrhizosphère* ».
- Le réseau chargé de la translocation de l'eau et des nutriments est constitué de « *rhizomorphes* ». Ce sont des filaments mycéliens groupés en faisceaux. Contrairement aux hyphes, ils sont hydrophobes et imperméables.
- Les fructifications ou *carpophores*, sont les organes reproductifs où se forment les spores (ascospores et basidiospores). Ce sont les seuls éléments du champignons que le mycologue gastronome trouvera digne d'intérêt.

Selon Barea (1991), on distingue cinq types de mycorhizes⁷. les *ectomycorhizes* forment une gaine (ou « manteau ») dont l'épaisseur atteint jusqu'à 40 μm , autour de la racine. L'interface avec la plante est constitué du *réseau de Hartig*, formé de filaments qui pénètrent entre les cellules du rhizoderme et des premières assises corticales. Les ectomycorhizes concernent les plantes ligneuses. Elles sont souvent engendrées par des Basidiomycètes supérieurs. Le terme générique d'*endomycorhize* regroupe en fait trois types de mycorhizes susceptibles de coloniser les cellules du cortex racinaires. Parmi celles-ci, les *mycorhizes éricoïdes* sont hébergées spécifiquement par les Éricacées et les Empétracées. Elles sont essentiellement dues à des Ascomycètes. De même, les *mycorhizes des orchidées* sont spécifiques des Orchidacées. En revanche, les *mycorhizes vésiculaires arbusculaires* constituent de loin



7. En réalité, on peut considérer sept types de mycorhizes en comptant les *arbutoïdes* ainsi que les *monotropoïdes*

les plus répandues. Elles se rencontrent chez la plupart des plantes qui ne sont pas concernées par les autres mycorhizes et en particulier chez les Herbacées. Ce sont des zygomycètes appartenant à l'ordre des Glomales. Elles forment deux types de structures intracellulaires caractéristiques : les *vésicules* qui accumulent des réserves et les *arbuscules*, qui assurent les échanges nutritifs avec la plante. Le dernier type de mycorhizes se développe dans les Ericales autres que les Éricacées : ce sont les *ectendomycorhizes*.

Mycorhizes et nutrition des plantes

Comme évoqué précédemment, la symbiose mycorhizienne repose notamment sur l'échange nutritionnel. Le champignon fournit des sels minéraux à son hôte. Il accumule en outre des réserves qui sont restituées à la plante dans les périodes de besoin. Ainsi, en forêt la chute des feuilles coïncide à l'arrêt de la montée de sève chez les arbres à feuilles caduques. C'est aussi le moment où le mycélium des champignons est le plus étendu (Gobat *et al.*, 1998). Il permet d'absorber alors les sels minéraux libérés lors de la décomposition des feuilles. Ces sels sont accumulés sous forme de réserve dans le manteau mycélien et redistribués à la plante au printemps.

Le paragraphe 3.4.1 montre que, dans le cas du phosphore, la nutrition des plantes peut être limitée par la diffusion et la cinétique de libération des ions adsorbés sur les particules constitutives du sol. La morphologie du système racinaire devient alors un facteur déterminant qui conditionne les possibilités de croissance de l'arbre. Toute augmentation de la surface racinaire, en particulier par l'intermédiaire des hyphes ectomycorhiziens associés, permettra d'améliorer les conditions d'alimentation en phosphate. En fait, dans les sols carencés en phosphore, le principal bénéfice de l'association mycorhizienne est l'amélioration de l'alimentation phosphorée.

L'activité enzymatique des champignons est malaisément évaluée, dans la mesure où il est difficile de distinguer, dans le sol, les enzymes bactériennes ou celles excrétées par les racines, des enzymes fongiques. Cependant, la stimulation des activités phosphatasiques par des champignons ectomycorhiziens du Pin, lors d'une carence en phosphate, a conduit de nombreux auteurs à attribuer un rôle important à ces enzymes. Quelques expérimentations tendent à montrer que les mycorhizes permettent l'assimilation par la plante de certaines formes du phosphore non disponibles en l'absence de champignons. Cependant, ce fait n'est pas encore clairement établi : l'activité spécifique ($^{32}\text{P}/^{31}\text{P}$) de plantes cultivées sur un sol préalablement marqué semble, en effet, indépendante de la mycorhisation (Barea, 1991).

Enfin, des travaux récents sur les ectomycorhizes et les endomycorhizes favorisent l'hypothèse selon laquelle la stimulation de la nutrition phosphatée de la plante-hôte résulte aussi de la capacité des champignons associés à accumuler de grandes quantités de phosphore. Chez les ectomycorhizes, l'accumulation de phosphore a lieu dans le manteau fongique et s'effectue pour l'essentiel sous forme de polymères phosphorylés identifiés aux polyphosphates inorganiques. Une forte proportion de ces polyphosphates se présenterait sous forme de granules vacuolaires. Ils

ont été mis en évidence chez plusieurs associations ectomycorhiziennes par cytochimie. Chez quelques mycorhizes et microorganismes, l'utilisation de la microanalyse (Kottle et Martin, 1994; Martin *et al.*, 1994) a permis de démontrer que ces granules étaient riches en phosphore et en cations métalliques (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+}).

3.4.3 La notion de phosphore assimilable

Depuis les travaux de J. Von Liebig, J. B. Boussingault et J. B. Lawes (cf. introduction), les agronomes se sont préoccupés de la caractérisation du phosphore du sol. Leur objectif était d'établir un diagnostic du comportement des cultures, d'élaborer un pronostic sur la fertilité phosphorée d'un sol et des recommandations en matière de fertilisation. Il est rapidement apparu que certaines formes du phosphore étaient difficilement accessibles aux plantes (phosphore apatitique). La notion de *phosphore assimilable* a alors été définie pour désigner la fraction de phosphore susceptible d'être absorbée par les racines.

Ainsi, dans un premier temps, on s'est efforcé de corrélérer la production agricole à une quantité de phosphore dit « assimilable » extrait par un réactif chimique. La littérature relative à la détermination du phosphore assimilable est très abondante. Cependant, il a semblé inutile de revenir ici sur tous les modes de détermination du phosphore assimilable. En effet, cette notion semble trop approximative pour être appliquée au problème de la mobilité potentielle du phosphore dans l'environnement. Notons simplement que l'idée était de simuler au mieux l'action « dissolvante » des racines. Parmi les protocoles les plus utilisés on retiendra : la méthode de Dyer (1894), celle de Olsen *et al.* (1954) et celle de Mehlich (1984).

L'estimation du phosphore assimilable constitue un outil utile pour raisonner la fertilisation phosphatée des grandes cultures. Cependant, en dépit des multiples tentatives pour déterminer un extractant qui caractérise parfaitement les interactions entre sol et plantes, ce type d'approche expérimentale reste imprécis. Il est en effet illusoire de chercher un réactif universel en raison de la complexité des relations entre les teneurs en solution et les nombreuses formes solides du phosphore du sol (Fardeau *et al.*, 1988).

3.4.4 La bio-disponibilité du phosphore

En raison des insuffisances de la notion de phosphore assimilable, il est apparu nécessaire de prendre en compte les interactions entre les composantes organiques et minérales du phosphore du sol, les teneurs en solution et l'activité des racines et des microorganismes. La contribution d'un compartiment du phosphore du sol à l'alimentation de la plante, compte tenu de toutes ces interactions, en détermine la « *bio-disponibilité* ».

Cette réflexion a conduit nombre d'auteurs à proposer le fractionnement du phosphore du sol en différents compartiments caractéristiques (Chang et Jackson, 1957; Hedley *et al.*, 1982). Le détail des méthodes utilisées est évoqué au para-

graphe 6.3, du chapitre 6. Mais là encore, la validation des approches proposées repose sur la corrélation entre l'importance des différents « pools » ainsi identifiés et la croissance des plantes. Or les différentes méthodes s'avèrent impuissantes à expliquer la variabilité des situations observées. On verra en outre, au paragraphe 6.3 qu'elles appellent un certain nombre de réserves méthodologiques.

3.4.5 La redéfinition du phosphore bio-disponible à partir de la dilution isotopique du ^{32}P

Le phosphore échangeable

Les réactifs employés dans les extractions chimiques tendent à modifier et perturber le milieu analysé (Larsen, 1974; Fardeau, 1981). Plusieurs auteurs ont, presque simultanément, préconisé l'emploi de ^{32}P pour accéder au phosphore assimilable ou bio-disponible sans perturber le milieu (Wiklander, 1950; Gunnarson et Frederiksson, 1951; Larsen, 1952; Fried et Dean, 1952). Le principe de ces différentes méthodes est d'ajouter une faible quantité de phosphore radioactif dans une solution en équilibre avec un échantillon de sol. On mesure alors la diminution de la radioactivité en solution (après filtration). Rappelons que la radioactivité mesure le nombre de désintégrations par unité de temps (un becquerel correspond à une désintégration par seconde). Elle est proportionnelle à la quantité de ^{32}P . Dans tous les calculs relatifs à la dilution isotopique de ^{32}P , on considère que les valeurs de radioactivité mesurées sont corrigées de la décroissance radioactive. Aussi, la décroissance rapide de la radioactivité observée dans la solution témoigne d'un échange permanent entre le phosphore lié à la fraction solide et le phosphore en solution. Lorsqu'un équilibre⁸ est atteint, la radioactivité spécifique ($^{32}\text{P}/^{31}\text{P}$) est la même dans la solution que dans les compartiments du phosphore solide concernés par l'échange. Comme la radioactivité mesurée est proportionnelle au nombre d'ions $^{32}\text{PO}_4^{3-}$, les équations proposées ont donc la forme :

$$\frac{r_s(0)}{Q_t} = \frac{r_s(\infty)}{Q_s} \quad (3.48)$$

où $r_s(0)$ est la radioactivité initiale injectée dans la solution, Q_t est le stock total de phosphore participant à l'échange avec la solution, $r_s(\infty)$ est la radioactivité de la solution à l'équilibre et Q_s est la quantité totale de phosphore dans la solution. La diminution de la radioactivité dans la solution permet alors d'estimer le stock total Q_t du phosphore impliqué dans cet échange permanent. Ces démarches se fondent sur l'hypothèse que le phosphore assimilable par les plantes est précisément le phosphore concerné par cet échange, dans la mesure où le prélèvement racinaire suppose de toute façon un passage en solution. On notera, en outre, que ces calculs négligent implicitement la possibilité d'un fractionnement isotopique au cours des réaction d'échange d'ions entre les différentes phases en équilibre.

8. Les travaux de Fardeau ont montré que ce sont essentiellement les approximations de cette notion d'équilibre qui expliquent les incohérences observées dans les résultats des premières expérimentations utilisant le marquage radioactif du phosphore.

La cinétique d'échange

Une approche plus fine de la dilution isotopique s'est développée en France grâce aux travaux de Fardeau et Jappé (1976); Fardeau (1981). L'idée originale de cette nouvelle démarche était de prendre en compte la cinétique de la dilution isotopique que les précédents auteurs ignoraient. Le détail de cette méthodologie est présenté dans la partie II. La notion qui sous-tend (plus ou moins explicitement) ces travaux, est qu'une même quantité de phosphore « isotopiquement échangeable » ne représente pas le même bénéfice pour les plantes selon que l'échange se fait rapidement ou non. Les travaux de Fardeau et Jappé (1976) ont permis aux auteurs de proposer une loi empirique décrivant l'évolution de la radioactivité dans la solution. La modélisation mathématique de l'évolution de la radioactivité sera rappelée au chapitre 10. En fait, nous proposerons une expression différente de celle de Fardeau et Jappé.

Les auteurs connaissent donc l'évolution de la radioactivité de la solution $r_s(t)$. Ils définissent alors la quantité de phosphore isotopiquement échangeable au temps t en généralisant l'équation 3.48 :

$$\frac{r_s(t)}{Q_s} = \frac{r_s(0)}{E_{Pie}(t)} \quad (3.49)$$

où Q_s est toujours la quantité d'ions phosphates présents en solution, $r_s(0)$ est la radioactivité totale apportée (donc la radioactivité de la solution au temps 0) et $E_{Pie}(t)$ est défini comme la « *quantité de phosphore isotopiquement échangeable en un temps t* ». Cette notion de phosphore isotopiquement échangeable est discutée dans le paragraphe 10.2.1.

A partir de ces résultats, Fardeau (1993) utilise les concepts d'intensité (I), de quantité (Q) et de capacité (C) pour définir exactement le statut des réserves en phosphore d'un sol :

- Le facteur intensité désigne en fait l'activité des ions phosphates dans la solution du sol. Il est mesuré habituellement par la concentration en phosphate d'eau désionisée ou d'une solution de CaCl_2 0,01 M en équilibre avec le sol (Sommelier *et al.*, 1996). Si l'on se réfère aux modèles de désorption recensés au paragraphe 3.3.1, on voit que la valeur de l'intensité peut dépendre du ratio sol/solution.
- La quantité est la réserve totale en phosphore assimilable ou bio-disponible. C'est ce que de nombreux auteurs se sont attachés à estimer par des mesures chimiques.
- La capacité est alors le pouvoir tampon du sol vis à vis de la solution : l'aptitude du sol à maintenir l'intensité I dans la solution⁹.

9. Cette dénomination est assez déroutante car elle incite à établir une analogie avec le concept physique de la capacité qui rend compte de la relation de proportionnalité qui lie la différence de potentiel entre les plaques d'un condensateur avec la quantité de charges stockées. La définition agronomique de la capacité ne correspond pas à cette notion. Une analogie plus rigoureuse, prendrait en compte la relation liant la différence d'activité des ions dans la solution et, par exemple,

Selon Fardeau *et al.* (1991); Fardeau (1993) et Morel (1996), le phosphore isotopiquement échangeable en une minute est un paramètre très significatif. Il correspondrait à une fraction de phosphore très rapidement disponible pour les plantes que Fardeau assimile au phosphore « labile ». Généralement, la quantité $E_{Pie}(1 \text{ min})$, phosphore isotopiquement échangeable en une minute, est supérieure de 1 à 2 ordres de grandeur à la quantité de phosphore dissous dans la solution. Aussi Fardeau (1993) considère que cette quantité contribue au pouvoir tampon du sol vis à vis des teneurs en phosphore de la solution. Pour cette raison, le rapport $E_{Pie}(1 \text{ min})/C_s$ où C_s est la concentration des ions en solution, est considéré comme une quantification de la capacité C .

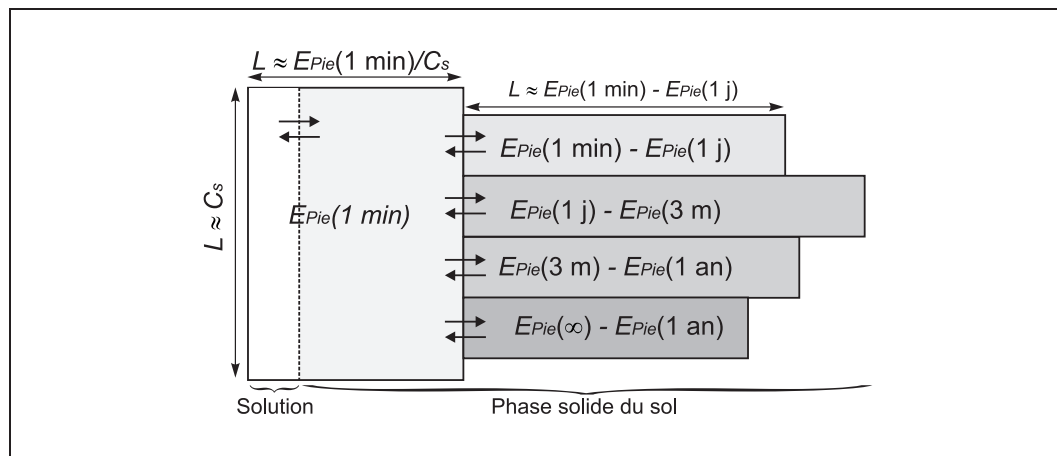


Figure 3.8 – Représentation du phosphore « bio-disponible » selon le modèle compartimental « mamellaire » de Fardeau (1993). La surface du rectangle de gauche est proportionnelle à la quantité $E_{Pie}(1 \text{ min})$. La hauteur de ce même rectangle est proportionnelle à C_s . Par conséquent, la largeur de ce rectangle représente la capacité telle que définie par Fardeau. Enfin, la longueur des rectangles de droite est proportionnelle aux différentes valeurs $E_{Pie}(tn + 1) - E_{Pie}(tn)$. Il faut noter que ces distances ne représentent pas des grandeurs homogènes. Notamment, si C_s est exprimé en mg kg^{-1} par souci d'homogénéité avec les valeurs $E_{Pie}(t)$ alors $E_{Pie}(1)/C_s$ est sans dimension. Les doubles flèches symbolisent les échanges de phosphore entre la solution et les différents compartiments.

Le choix arbitraire d'une durée d'échange de 1 min pour estimer le phosphore labile est imposé par des considérations pratiques. En fait, on verra au chapitre 10 que cette valeur peut être liée à la pente moyenne de l'évolution temporelle de $r_s(t)$. A ce titre elle est liée au flux permanent d'échange de phosphore entre sol et solution. De la même manière, Fardeau définit des compartiments en fonction de considérations agronomiques relatives à la croissance des plantes cultivées en une année. Il considère, en effet, le phosphore isotopiquement échangeable en 1 jour $E_{Pie}(1 \text{ j})$, 3 mois $E_{Pie}(3 \text{ m})$ et un an $E_{Pie}(1 \text{ an})$. Ces distinctions permettent *in fine*, de représenter le statut des réserves d'un sol en phosphore par une représentation schématique dite « modèle compartimental mamellaire ». Ce dernier est illustré par la figure 3.8.

des ions adsorbés avec l'énergie de la réaction d'adsorption (différence de potentiel énergétique)
...

3.4.6 Phosphore assimilable ou bio-disponible des boues de station d'épuration

Comme l'indique le paragraphe 2.4, les formes du phosphore dans les boues de station d'épuration dépendent du type de traitement, du mode de déphosphatation éventuel et du conditionnement. Pour cette raison, il y a peu de données cohérentes quant à la bio-disponibilité du phosphore des boues. Sur ce thème, un travail important a toutefois été réalisé à l'ENSAIA de NANCY. Il est présenté dans la thèse de Zhang (1991). Certains éléments figurent aussi dans l'étude « Inter-Agences » réalisée en 1991 sur la valeur phosphatée des boues urbaines (Frossard *et al.*, 1991) et sont repris dans la brochure de l'ADEME consacrée au même thème (Sommelier *et al.*, 1996). Ils sont synthétisés dans le tableau 3.2. Ces données sont assez dispa-

Tableau 3.2 – Synthèse des données sur le phosphore assimilable des boues d'après Zhang (1991); Frossard *et al.* (1991).

Type de boue	P total	P Joret Hébert	P Olsen		Dilution isotopique		
					rs(1 min)/rs(0)	EPic(1)	
Unités (*)	/ g kg-1 P	/ mg kg-1 P	/ g kg-1 P	/ % Pt	/ %	/ mg kg-1 P	/ % Pt
Boues primaires (Orléans)	21.4		0.19	0.89%	12%	143	0.67%
Boue d'aération prolongée non deshydratée déphosphatation biologique (Briare)	9.2	48.9	0.87	9.46%	68%	480	5.22%
Boues ayant subi une digestion anaérobie et une deshydratation thermique (Achère)	33.7	2.7	0.38	1.13%	17%	46.2	0.14%
Boues d'aération prolongée, déphosphatation au FeSO ₄ , centrifugées (Chateauroux)	24		1.01	4.21%	67%	46.2	0.19%
Boues conditionnées à la chaux et deshydratées sous vide (Amiens)	14.7		0.99	6.73%	2%	204	1.39%
Déphosphatation au FeSO ₄ , digestion anaérobie et filtre à bandes (Orléans)	60.9		0.36	0.59%	13%	77	0.13%
Déphosphatation au FeSO ₄ , digestion anaérobie et filtre presse (Thonon)	18.1		0.42	2.32%	29%	81.9	0.45%
Digestion en anaérobiose, conditionnement avec un polymère cationique, filtration sous vide (Nancy)	18.4	1.7	0.52	2.83%	35%	53	0.29%

rates compte tenu des différences entre les stations d'épuration. Ainsi, les concentrations des boues en phosphore sont très variables. Cependant, une tendance se dessine. Les boues dont la part de phosphore labile et bio-disponible relativement au phosphore total est la plus importante, proviennent d'une déphosphatation biologique et n'ont pas subi de conditionnement (BRIARE). L'ajout de réactifs destinés à la déphosphatation comme au conditionnement de la boue (FeSO₄, chaux, polymères) contribue à limiter la mobilité et le caractère « bio-disponible des boues ». L'immobilisation semble s'accroître à l'issue d'une digestion et/ou d'un traitement thermique. Ces résultats confirment les conclusions d'essais réalisés sur une installation pilote par Morel (1980). Enfin, Frossard *et al.* (1996b) ont poursuivi ces travaux par des essais de culture de ryegrass sur des sols amendés à l'aide de boues de station d'épuration. Ces derniers montrent que les boues contribuent à accroître le phosphore labile du sol ($E_{Pie}(t)$). Toutefois l'effet est moins marqué que dans le

cas d'un apport de mono phosphate calcique. L'utilisation effective du phosphore des boues par le ryegrass était aussi moins importante que dans le cas de l'engrais chimique. L'utilisation la moins élevée du phosphore apporté a été observé avec des boues ayant subi une floculation au FeSO_4 et une digestion anaérobie.

Deuxième partie

Matériel et méthodes employés

Choix des boues étudiées et d'un site d'expérimentation.

LES EXPÉRIMENTATIONS présentées dans la suite de ce mémoire comportent des études en laboratoire (spéciation du phosphore dans les boues), des essais de croissance en serre (bio-disponibilité du phosphore) et des recherches menées au champ. Cependant, pour garantir une certaine cohérence des résultats, le même « matériel d'étude » a servi aux différentes expérimentations. Au total, cinq types de boues résiduelles ont été étudiées. Le nombre des prélèvements a aussi été réduit. Il convenait en effet de s'affranchir du problème de la variation temporelle des caractéristiques des boues produites sur un même site. De même, pour des raisons pratiques, seule une parcelle expérimentale a été utilisée au cours des essais réalisés au champ.

Ce court chapitre présente brièvement ce matériel commun à l'ensemble des travaux : il explique le choix des types de boues étudiées et les caractéristiques de la parcelle expérimentale. La caractérisation chimique des boues et du sol sera détaillée dans les résultats d'analyses.

4.1 Origines et types de boues étudiées

4.1.1 Critères de choix

Le paragraphe 2.4 a permis de recenser les caractéristiques des procédés d'épuration susceptibles d'influencer la dynamique du phosphore des boues. Il faut notamment prendre en compte :

- le type de station d'épuration (biologique ou physico-chimique) ;
- la présence ou non d'un dispositif de déphosphatation et le mode de traitement du phosphore choisi (biologique ou physico-chimique) ;

- l'existence d'une étape de stabilisation des boues et le type de procédé utilisé (anaérobie ou aérobie) ;
- le conditionnement et le mode de déshydratation de la boue.

Ces paramètres conduisent à de multiples combinaisons. Dans le cadre d'une recherche limitée à trois ans, il importait de réduire le nombre de boues étudiées en déterminant les paramètres les plus pertinents.

Type de station d'épuration

Les nouveaux textes réglementaires¹ relatifs à la définition des normes de rejets des stations d'épuration d'eaux résiduaires urbaines, imposent des objectifs de rendement exigeants aux ouvrages de traitement. Ces derniers s'avèrent prohibitifs pour les traitements strictement physico-chimiques. Pour cette raison, les nouveaux ouvrages construits sont désormais conçus pour assurer une épuration biologique. Il s'agit souvent de boues activées en aération prolongée. Il est donc apparu préférable de ne retenir que des boues d'origines biologiques dans nos investigations. Notons cependant que l'une des stations d'épuration retenues pour les prélèvements produit des boues mixtes. Elle comporte en effet une décantation primaire (traitement physico-chimique) en amont du biologique.

Traitement de déphosphatation

Ainsi que l'indique l'introduction, la finalité première des travaux présentés dans ce mémoire est d'évaluer les risques de transfert du phosphore anthropique lors d'apports excessifs en regard des besoins des cultures. En matière d'épandage de boues, cette question s'applique plutôt au cas des sous-produits issus des stations équipées de déphosphatation. En effet, en l'absence d'équipement dédié, l'abattement du phosphore d'un effluent de station n'atteint que 20 % à 40 % du flux intrant. (cf. § 2.4.3). Les boues produites sont alors relativement pauvres en phosphore (environ 2 % du poids de la matière sèche). Dans ces conditions, un apport de boues calculé en fonction des capacités d'exportation des cultures en azote est aussi en adéquation avec les besoins des plantes en phosphore. Les boues choisies proviennent, par conséquent, de stations d'épuration assurant une déphosphatation poussée de leurs effluents. Il a semblé indispensable de rendre compte des conséquences du mode de déphosphatation sur le comportement du phosphore des boues. Pour cela, les échantillons étudiés proviennent selon les cas d'installations de déphosphatation physico-chimique ou biologique.

Conditionnement et déshydratation de la boue

En matière de conditionnement de la boue, il convenait de déterminer les conséquences du chaulage. En effet, la formation probable de phosphates de calcium peut

1. Arrêté du 22 Décembre 1994 (cf. introduction).

contribuer à limiter la mobilité du phosphore. L'effet du chaulage a donc été évalué pour des boues de déphosphatation biologique pour lesquelles le phosphore est réputé mobile. En revanche, les boues de déphosphatation physico-chimique n'étaient pas chaulées, pour permettre de distinguer l'effet du calcium de celui des réactifs de déphosphatation.

En ce qui concerne la déshydratation des boues, on verra que trois des produits testés sont « pâteux ». Ils ont été prélevés en sortie de centrifugation. Les siccités mesurées (20 % à 30 %) sont représentatives des stations de taille moyenne (20 000 à 100 000 EQH). Cependant, en raison des normes plus récentes relatives aux boues de station d'épuration destinées à être épandues, le séchage de produit pourrait se développer². Pour cette raison, les conséquences de cette déshydratation très poussée ont été étudiées à l'aide d'une boue solide. Enfin, dans le but de tester une situation à risque, des boues liquides (à 23 g L⁻¹) ont été employées lors d'une expérimentation particulière.

4.1.2 Les stations retenues et les prélèvements effectués

Compte tenu des critères exposés au paragraphe 4.1.1, deux stations d'épurations ont été initialement retenues : les stations de SAINT BRIEUC (Côtes d'Armor) et de THIVERVAL-GRIGNON (Yvelines). Les boues y ont été prélevées à différents stades du procédé de traitement et de conditionnement, ce qui a permis d'obtenir quatre produits différents. Deux dates de prélèvement ont été retenues : elles correspondent aux périodes où les essais d'épandage ont été réalisés. Ce sont donc des aliquotes des boues épandues qui ont fait l'objet d'une série d'investigations visant à caractériser le produit et les formes du phosphore. Elles ont, en outre, été employées comme amendement pour des tests de croissance de plantes en pots. Entre chaque expérimentation, les échantillons étaient stockés à basse température (environ 1 °C), dans le noir.

Un prélèvement de boues sèches a toutefois été réalisé à SAINT BRIEUC avant ces échantillonnages principaux. Il a servi à une étude préalable de la variabilité des caractéristiques des boues.

Par ailleurs, au cours des travaux d'étude du ruissellement *in situ*, il est apparu nécessaire de mener une expérimentation complémentaire. Il s'agissait d'étudier le transfert de phosphore lors d'une situation à risques. Pour cela, des épisodes pluvieux de forte intensité ont été simulés sur une surface amendée avec des boues biologiques liquides. Ces dernières ont été prélevées à la station de LAON (Aisne).

Le tableau 4.1 dresse la liste de l'ensemble des échantillons utilisés au cours des investigations qui sont présentées dans la suite du mémoire. Les valeurs de siccité et les concentrations en phosphore y sont déjà données à titre indicatif. Il s'agit cependant de résultats d'analyses qui seront détaillés dans la partie III.

Le schéma de la station d'épuration de SAINT BRIEUC est présenté à la figure 4.1.

2. L'arrêté du 8 janvier 1998 (cf. introduction), prescrit en effet l'emploi de boues inertes sur le plan de la bactériologie ; or le séchage à température élevée peut s'assimiler à une « pasteurisation ».

Tableau 4.1 – Origine des échantillons de boues employés pour l'ensemble des expérimentations.

Origine de la boue	Date de prélèvement	Point de prélèvement	Siccité	Concentration de la MS en P	Codification (*)
			$\backslash g L^{-1}$	$\backslash g kg^{-1}$	
Saint Brieuc	16/06/97	Sortie centrifugeuse	250	26.6	SBp 697
	16/06/97	Sortie séchage	964	27.5	SBs 697
	17/07/98	Sortie centrifugeuse	171	29.9	SBp 798
	17/07/98	Sortie séchage	966	27.2	SBs 798
Thiverval	19/06/97	Après chaulage	349	11.9	THc 697
	23/06/97	Avant chaulage	290	14.3	THn 697
	23/07/98	Après chaulage	279	16.7	THc 798
	23/07/98	Avant chaulage	143	26.5	THn 798
Laon	20/03/98	Sortie flottation	23	26.5	Lal 398

(*) Le code de chaque boue est composé de :

- Deux lettres indiquant l'origine (SB = Saint Brieuc, TH = Thiverval et LA = Laon);
- Une lettre rappelant la caractéristique distinctive (p = pâteuse, s = sèche, c = chaulée, n = non-chaulée, l = liquide);
- Le chiffre du mois et les deux derniers chiffres de l'année.

Il s'agit d'une « boue activée moyenne charge ». La déphosphatation y est assurée par voie physico-chimique. Lors des prélèvements, le réactif employé était du sulfate ferreux (depuis lors, pour obtenir un meilleur rendement, l'exploitant emploie du chlorosulfate ferrique). Les boues sont mixtes : elles proviennent de la décantation primaire et de la clarification. Elles font l'objet d'une digestion anaérobie. Les gaz produits à ce stade sont d'ailleurs employés comme combustibles pour la chaudière du séchage. En sortie de digestion, les boues sont déshydratées par centrifugation puis admises en séchage. Elles sont alors chauffées à près de 110 °C pendant plus de deux heures. Le produit du séchage est ensuite tamisé de façon à n'admettre en silo de stockage que des granulés de taille supérieure à 3 mm environ. La fraction la plus fine est renvoyée en tête de séchage. Les prélèvements ont été effectués en sortie de centrifugation d'une part, après séchage d'autre part. Les échantillons de SAINT BRIEUC sont donc des boues de station biologique équipée d'une déphosphatation

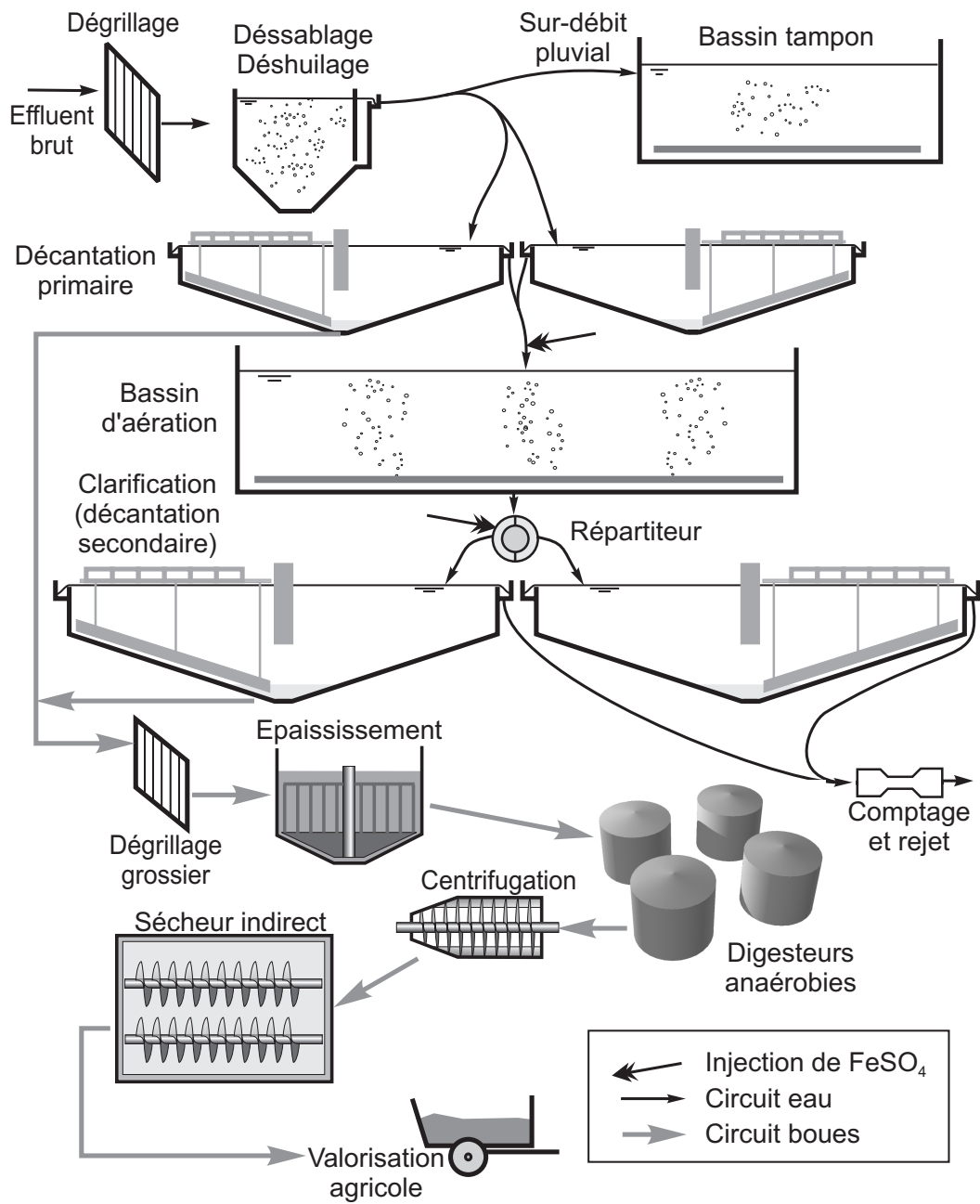


Figure 4.1 – Schéma de la station d'épuration de SAINT BRIEUC.

physico-chimique au FeSO_4 , digérées et pâteuses ou sèches selon les cas.

Les stations d'épuration de THIVERVAL-GRIGNON et LAON sont schématisées à la figure 4.2. Toutes deux sont des stations biologiques en aération prolongée et chacune est équipée d'un dispositif de déphosphatation biologique. Dans ce type d'installation, la filière boue ne comporte pas de dispositif de digestion car l'âge des boues est suffisant pour garantir une relative stabilité du produit.

Dans le cas de THIVERVAL-GRIGNON, les boues issues de la clarification (décantation secondaire) sont admises directement en centrifugation. Un mélangeur en ligne permet alors d'assurer le chaulage des boues, ce qui contribue à accroître leur siccité et leur stabilité. Les prélèvements ont été réalisés avant et après chaulage. Dans la pratique, il était impossible de prélever de grandes quantités de produit, en amont du mélangeur. Pour cette raison, l'exploitant a consenti à interrompre le chaulage, durant le temps du prélèvement. Les boues « non chaulées » ainsi produites étaient récupérées en sortie de mélangeur. Elles ont par conséquent pu être contaminées par de petites quantités de chaux résiduelles.

A LAON, le gestionnaire de l'installation était confronté à des problèmes de débouchés agricoles lors des prélèvements. A l'époque, la filière comportait une flottation suivie par un filtre presse permettant d'obtenir un produit solide. Le choix de la station de LAON avait pour but le prélèvement d'une boue *a priori* susceptible de libérer facilement du phosphore. Pour cette raison, elles ont été prélevées en sortie de flottation.

4.2 Description du site expérimental

Pour des raisons pratiques, le suivi conjoint de plusieurs sites expérimentaux comportant différents types de boues est apparu irréaliste. Les considérations suivantes ont présidé au choix d'un site particulier :

- Pour tenter d'élaborer des conclusions généralisables quant aux pratiques agricoles, il convenait de réaliser un épandage conforme aux prescriptions réglementaires. En particulier les sols de pente supérieure à 7 % entraînent des contraintes particulières³. Pour cette raison, le choix s'est porté sur un terrain de faible pente.
- En revanche, ainsi que l'indique l'introduction, la problématique abordée dans ces travaux porte sur les secteurs sensibles quant aux risques de transfert de phosphore. Aussi, au même titre que les boues sélectionnées, le sol choisi comporte des teneurs élevées en phosphore. En outre, des caractéristiques physiques plutôt favorables à la battance et l'érosion ont été privilégiées.
- De même, en ce qui concerne la chimie du sol, il a semblé préférable d'éviter le cas particulier des sols calco-carbonatés. En effet, la formation d'apatite contribue à y bloquer rapidement le phosphore.

3. En vertu de l'arrêté du 8 Janvier 1988, sur les sols de pente supérieure à 7 %, l'épandage est interdit à moins de 200 m des cours d'eau.

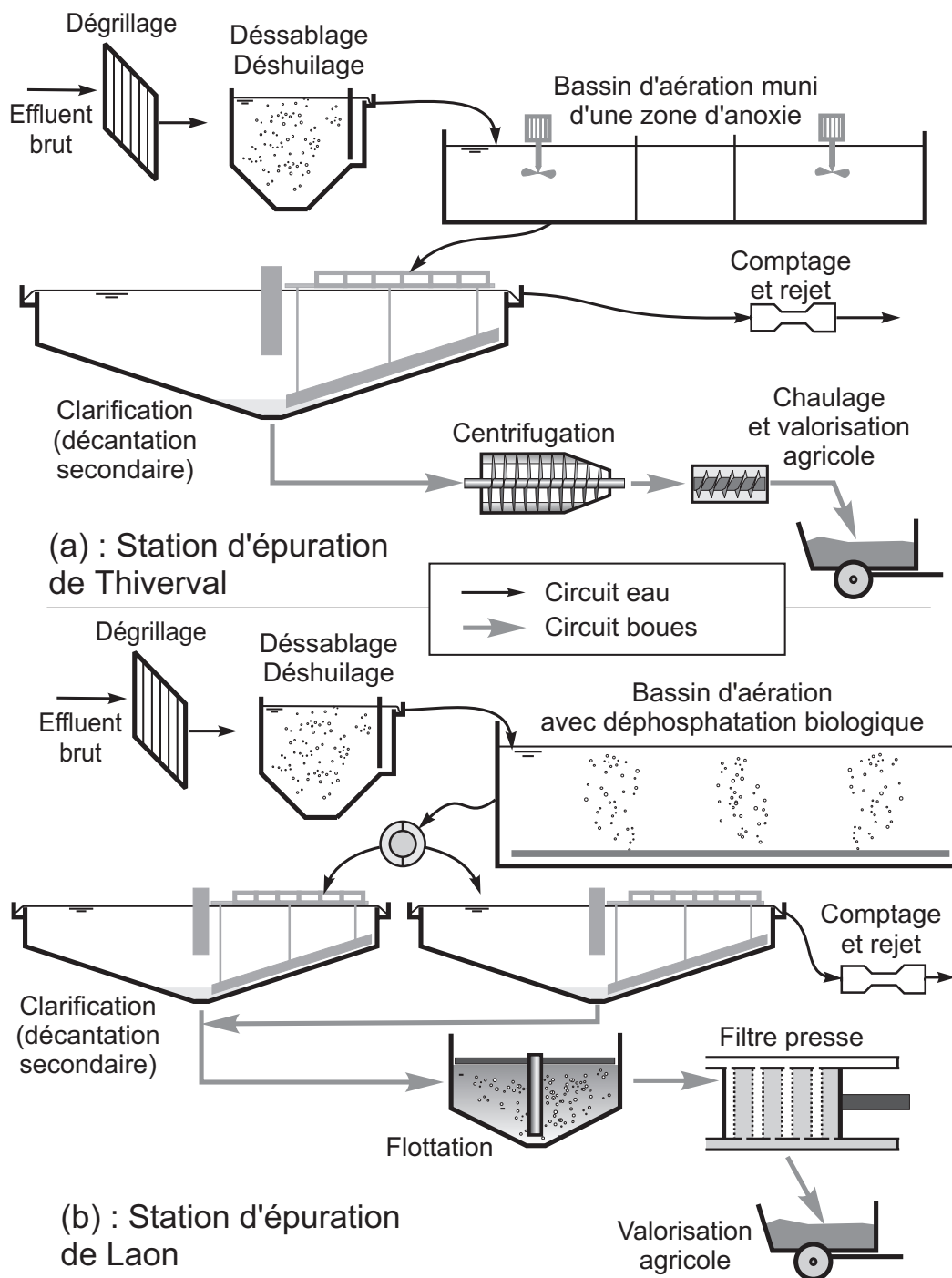


Figure 4.2 – Schéma de fonctionnement des stations d'épuration de (a) THIVERVAL-GRIGNON, (b) LAON.

- Enfin, l'existence de données préalables sur le site, la facilité d'accès, la communication avec l'exploitant de la parcelle étaient autant de critères de choix.

Ces différents facteurs ont déterminé le choix d'une parcelle expérimentale de l'INRA, sur le site de Champ Noël, situé sur le territoire communal de RENNES, à Proximité de VÉZIN-LE-COQUET (cf. figure 4.3–(a)). Les caractéristiques du site ont été décrites dans de nombreux travaux antérieurs (Heddadj *et al.*, 1995; Cros-Cayot, 1996; Heddadj et Gascuel-Odoux, 1999).

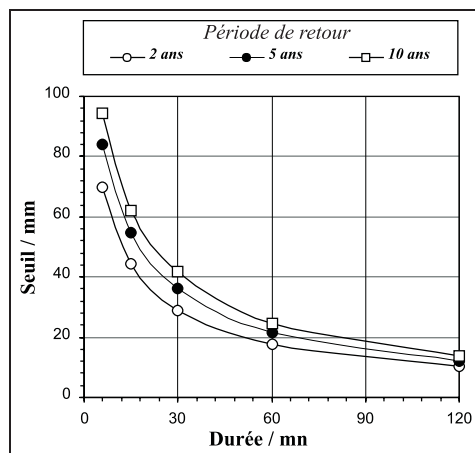


Figure 4.4 – Graphes dits « de dépassement de seuils » pour le site de RENNES-SAINT JACQUES : les courbes présentent la hauteur de seuil dépassée avec une fréquence (donc une période de retour) donnée, en fonction de la durée de pluie. Ces statistiques sont établies par Météo-France.

La région choisie, sous l'influence océanique, est tempérée. La température moyenne annuelle y est de 12 °C. La précipitation moyenne annuelle est de 680 mm (moyenne établie sur 30 valeurs, écart type de 12 %) Une pluie inférieure à 5 mm s'y produit 110 à 130 jours par an. Le nombre de jours de pluie annuel est d'environ 170. La région est donc plutôt sous l'influence de pluies régulières mais faibles. La figure 4.4 résume les statistiques de dépassement de seuil établies par Météo-France. La pluie de 15 min la plus forte, de période de retour 5 ans, atteint environ 55 mm (ce qui correspond à une intensité de 220 mm h⁻¹).

Cette valeur relativement faible pour une pluie de cette durée confirme le caractère exceptionnel des pluies de forte intensité. C'est en fait une critique qui pourrait être faite à l'encontre du choix du site : dans la mesure où l'expérimentation a trait aux zones plus sensibles à l'érosion, une pluviométrie plus contrastée aurait été indiquée. Des simulations de pluies intenses sur la parcelle auront permis de pallier cette carence.

La topographie du site établie au théodolite (WILD T1000), fait apparaître une pente régulière de 4,5 % sur près de 200 m (figure 4.3–c). La pente décroît pour atteindre 1,5 %, sur un plateau au Nord Est du site et, à l'opposée, dans la zone la plus basse située au Sud Ouest. La parcelle expérimentale (de 25 m × 30 m) est située sur le talus de pente régulière. Par convention, on distinguera par la suite *le site* qui désigne le champ expérimental de l'INRA (environ 300 m × 170 m) et *la parcelle* de 750 m² où se sont concentrées les expérimentations.

Le substrat géologique du site est constitué de schiste Briovérien. Sur la carte géologique de RENNES au 1/80 000 (Carte éditée par le Ministère de l'Industrie, n° 75, 3^e édition), la parcelle est située sur une zone où des alluvions du Pliocène recouvrent les schistes. Ces formations récentes sont décrites comme des sables glauconieux et argileux. Elles se présentent sous forme de lentilles de taille variable. Sur la parcelle où ont été menées nos investigations, les sondages pédologiques font clairement apparaître l'altérite du schiste à la base du profil.

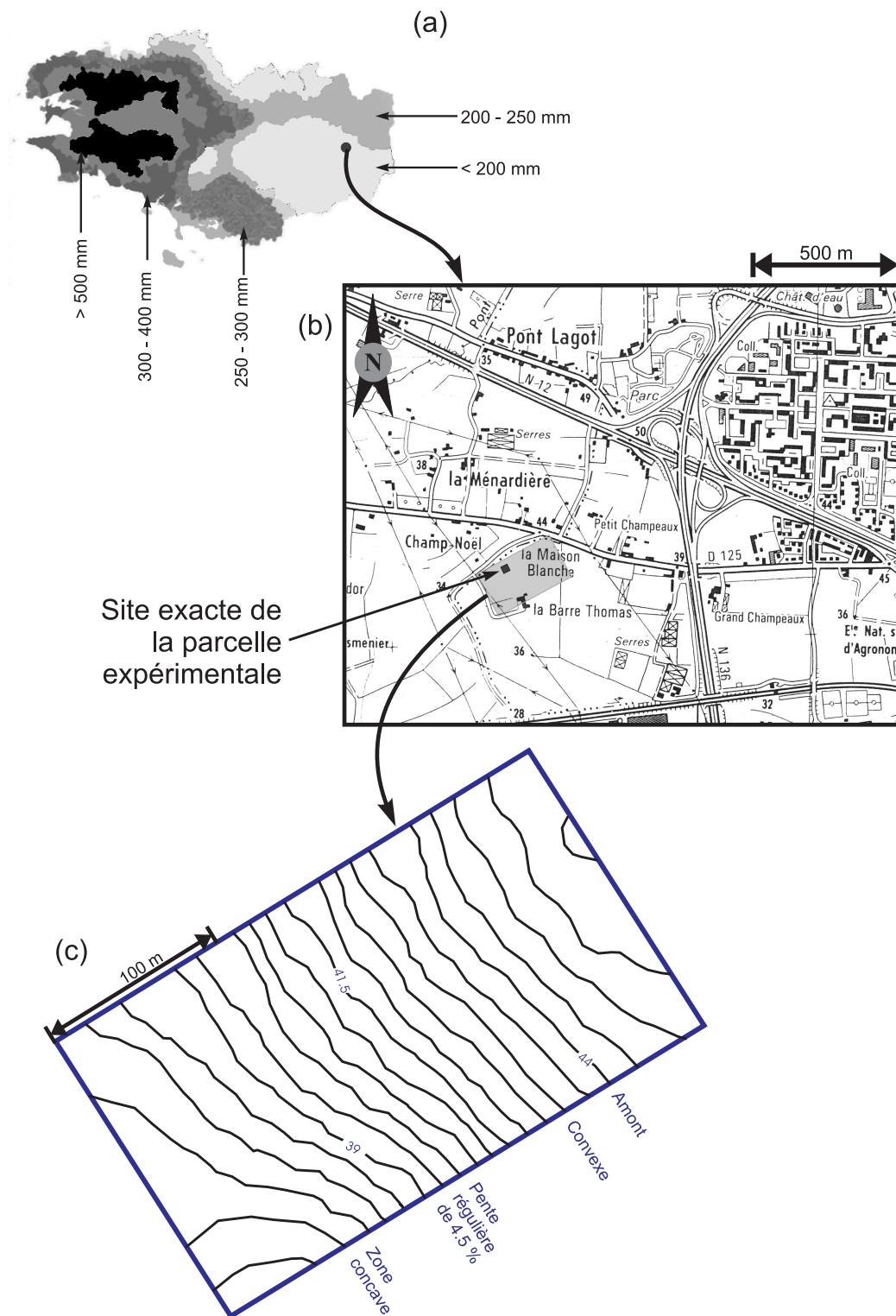


Figure 4.3 – Présentation du site d'étude. (a) : Localisation du site sur la carte régionale de Bretagne avec indication de pluies utiles d'après Aurousseau et al. (1994). Localisation de la parcelle sur la carte IGN au 1/25 000 n° 1218 O. (c) Topographie de l'ensemble de la parcelle réalisée par Cros-Cayot (1996).

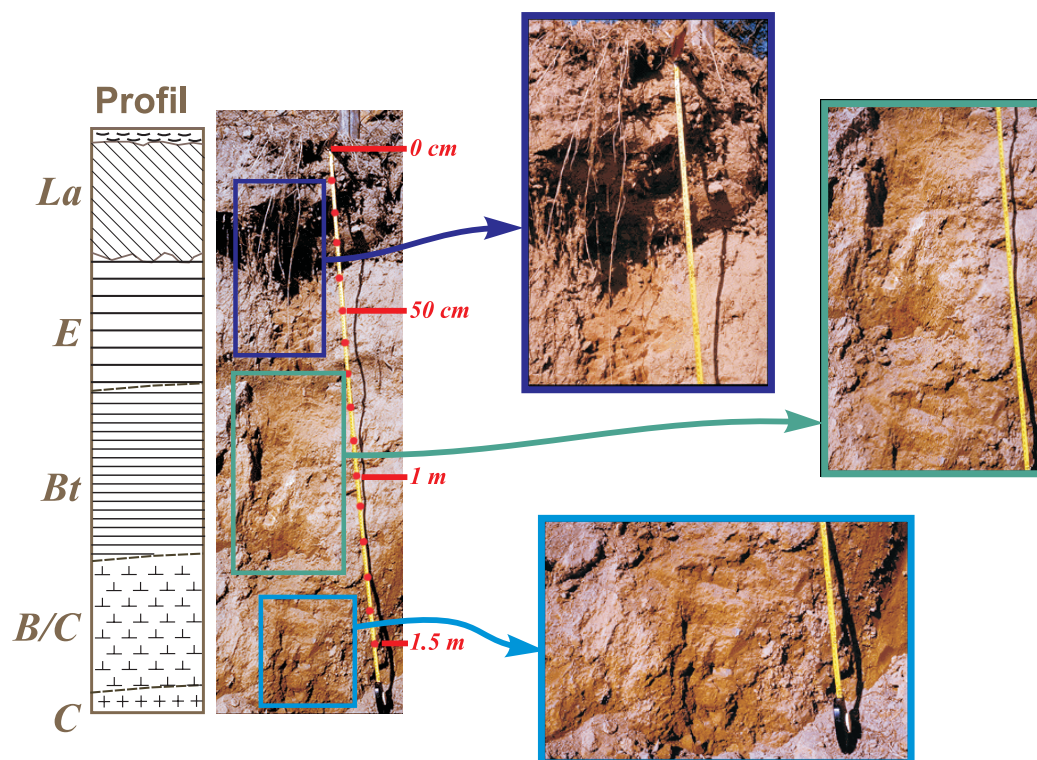


Figure 4.5 – Coupe du sol de la parcelle expérimentale.

Le sol du site présente une morphologie homogène. C'est un LUVISOL (sol brun limoneux acide et faiblement lessivé). Son épaisseur est comprise entre 1 m et 1,2 m. Il est formé du produit de l'altération du substrat schisteux et de dépôts loessiques quaternaires (Heddadj et Gascuel-Odoux, 1999). A hauteur de la parcelle, une fosse pédologique, ouverte en bordure de champ permet de distinguer cinq horizons (4.5) :

- L'horizon de labour, L_a , conserve une épaisseur constante de 30 cm. Cette profondeur n'est probablement pas induite par le travail actuel du sol, qui se limite aux 20 premiers centimètres. Elle témoignerait plutôt d'anciennes pratiques culturales. On distingue en fait une semelle de pseudo-labour vers 15 à 20 cm et une semelle de labour constante à la base de l'horizon. Cette dernière présente quelques rares taches d'hydromorphie.
- L'horizon éluvial, E, présente une épaisseur variable. Selon Cros-Cayot (1996), sur un transect pédologique (sondages à la tarière) réalisé dans le sens de la pente, cette épaisseur varie de 15 cm, en amont, à 60 cm environ à hauteur de la parcelle expérimentale.
- L'horizon d'accumulation, B_t , sous-jacent présente aussi une épaisseur variable. Celle-ci atteint environ 50 cm sur la parcelle d'expérimentation. Cet horizon comporte des éléments de texture grossière : graviers centimétriques de quartz, galets roulés qui proviennent des « plateaux » où subsiste la couverture pliocène.

- La transition entre l'horizon Bt et l'altérite du schiste C, désignée comme l'horizon B/C, est naturellement progressive et ses limites sont « diffuses ».

La figure 4.6 reprend des résultats d'analyse obtenus par Cros-Cayot (1996). En surface (horizon L_a), la texture moyenne est caractérisée par les concentrations suivantes : 154 g kg^{-1} d'argiles, 726 g kg^{-1} de limons et 120 g kg^{-1} de sables. La faible augmentation des teneurs en argiles avec la profondeur traduit un lessivage limité. Les concentrations en matières organiques sont faibles : en moyenne $17,7 \text{ g kg}^{-1}$ dans l'horizon de surface. Le faible taux de matières organiques conjugué à un pourcentage limité de colloïdes minéraux favorise une battance importante.

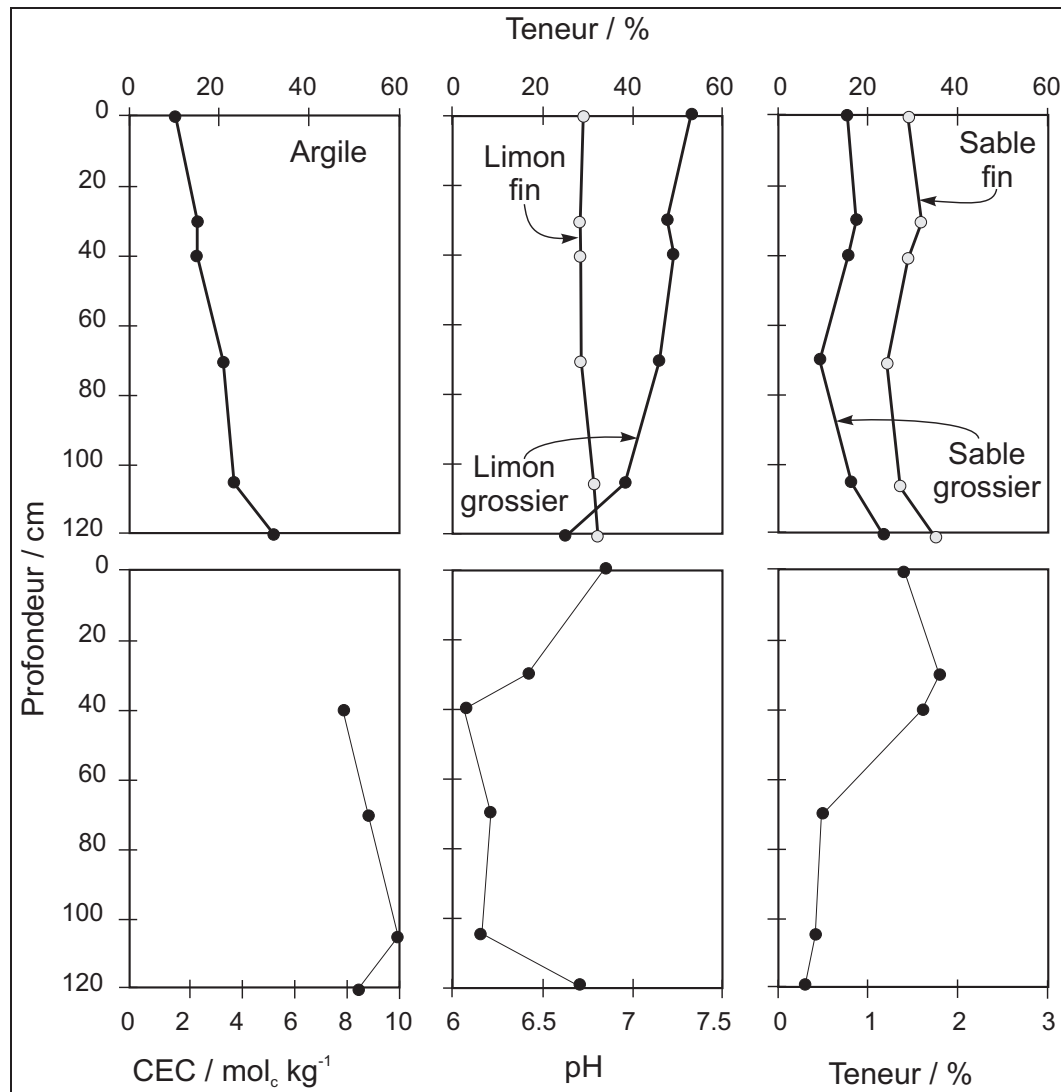


Figure 4.6 – Texture du sol et caractéristiques chimiques.

Techniques analytiques

LES EXPÉRIMENTATIONS qui seront détaillées par la suite ont nécessité le recours à des méthodes analytiques communes. C'est la raison pour laquelle ces dernières sont décrites dans un chapitre préalable. Il ne s'agit pas ici de reprendre le détail du fonctionnement des instruments employés. L'objet de ce chapitre est de permettre de porter un regard critique sur les résultats d'analyses. Pour cela, le principe de fonctionnement, les modes opératoires et la précision des mesures seront rappelés.

5.1 Analyse du phosphore dissout par la méthode céruléo-molybdique

5.1.1 Principe de la méthode

C'est en 1887, que le métallurgiste français Floris Osmond (1849-1912) observait que la réduction des acides phospho-molybdique, arsénio-molybdique et silico-molybdique, par le « chlorure stanneux », en milieu chlorhydrique provoque l'apparition de composés de coloration bleue. Il appliqua cette réaction au dosage du phosphore des fontes.

Cette réaction dite « *céruléo-molybdique* » a rapidement été employée pour doser les phosphates en solution aqueuse. De nombreux réducteurs ont été utilisés et l'acide ascorbique s'est avéré le plus facile à employer (Duval, 1988). L'utilisation de l'acide ascorbique suppose le chauffage du milieu de réaction. Cependant Murphy et Riley (1962) ont montré que la réaction se développait à température ambiante en présence de bismuth et d'antimoine. C'est la raison pour laquelle la littérature fait état de protocoles légèrement différents selon les auteurs (réactions à froid ou à chaud).

Le développement de la réaction céruléo-molybdique est sous la dépendance du pH. Classiquement, la réaction s'opère dans une solution acidifiée par de l'acide sulfurique. Duval (1988) indique que selon la normalité de H_2SO_4 dans la solution, deux réactions parasites peuvent gêner le dosage : le développement d'une colo-

ration bleue liée à la réduction du molybdate en milieu réducteur et peu acide ; l'affaiblissement de la coloration en milieu trop acide.

La figure 5.1 illustre cette notion et montre la correspondance idéale entre la quantité de molybdène employée et la normalité de H_2SO_4 à respecter dans la solution. La présence d'antimoine contribue à décaler la plage du développement du bleu phospho-molybdique vers la gauche (la réaction nécessite un pH légèrement moins acide).

L'étude des conditions optimales de développement de la coloration est aussi l'objet des travaux de Rodriguez *et al.* (1994). Ces derniers illustrent clairement la zone de stabilité du bleu en fonction de l'acidité en représentant la relation entre absorbance et molarité en H_2SO_4 . C'est ce qu'illustre la figure 5.2. Pour obtenir une mesure fiable des concentrations en phosphore, il convient de choisir la concentration en H_2SO_4 de façon à respecter le « plateau acide ».

Au delà de $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$, l'absorbance devient importante et le « plateau acide » disparaît (ce qui signifie qu'une faible variation de pH peut introduire une large erreur de mesure). C'est la limite couramment retenue au delà de laquelle le dosage nécessite une dilution préalable.

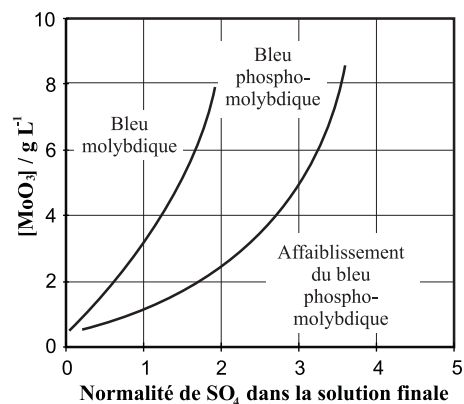


Figure 5.1 – Zones caractéristiques de la réaction céruléo-molybdique, à froid et en présence d'antimoine, après 30 min de réaction (Duval, 1988).

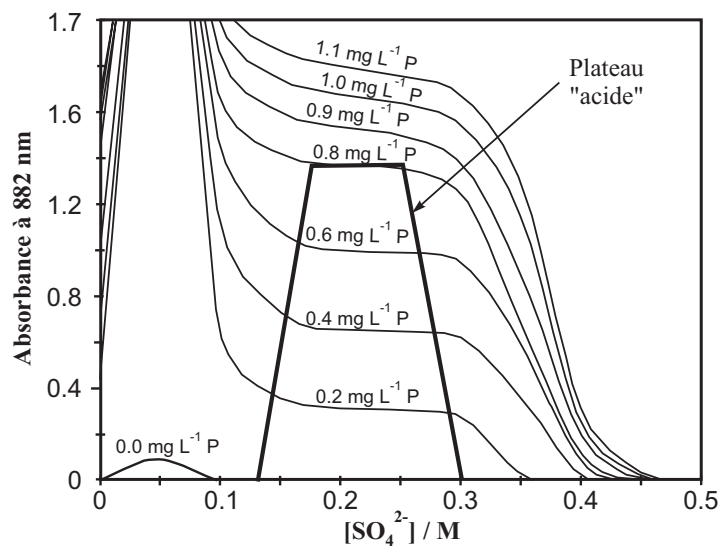


Figure 5.2 – Effet de l'acidité sur le développement de la réaction céruléo-molybdique, d'après Rodriguez *et al.* (1994).

Ainsi, selon les éventuelles réactions d'extraction de phosphore, plusieurs protocoles sont employés. Ces derniers sont résumés dans l'annexe A. Dans la suite du mémoire, toutes les mesures ont été réalisées à froid, en présence d'antimoine. Le réactif employé a la composition suivante : $1,6 \cdot 10^{-2}$ M d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $1,5 \cdot 10^{-3}$ M de tartrate d'antimoine et de potassium et 4,5 M de H_2SO_4 . L'acide ascorbique est ajouté environ 10 min avant la mesure, à raison de 1,5 g pour 100 ml. La mesure de l'absorbance a été réalisée dans la majeure partie des cas à l'aide d'un spectrophotomètre « Spectronic 70TM » de Bausch et Lomb.

5.1.2 Limites et précisions de la méthode

Interférences

Ainsi que l'évoque le paragraphe 5.1.1, l'apparition d'une couleur bleue, en milieu réducteur, n'est pas spécifique des phospho-molybdates. Elle s'observe aussi avec les arsénio-molybdates, les silico-molybdates et les germano-molybdates. C'est la raison pour laquelle il existe un premier type connu d'interférence : le développement du bleu céruléo-molybdique dans un milieu riche en silice ou en arsenic (plus rarement en germanium). Cependant, dans le cas de la réaction opérée à froid, ces risques d'interférence sont limités. En effet, selon Duval (1988), à concentration égale, la coloration développée par les silicates est 400 fois moins importante que celle des phosphates.

A l'inverse, d'autres éléments semblent inhiber le développement de cette coloration : il s'agit, toujours selon Duval (1988), des nitrates et des sels ferriques. Dans les résultats présentés par la suite, compte tenu des pH mesurés, les concentrations de fer ferriques en solution étaient insignifiantes. Par ailleurs des analyses conjointes ont été réalisées par électrophorèse capillaire. Elles ont permis de vérifier que les concentrations en nitrates des eaux analysées n'atteignaient pas les seuils d'interférences.

Les autres formes du phosphore dissous

Le phosphore dissous et le phosphore réactif vis-à-vis du molybdate ne sont pas toujours considérés comme identiques. C'est ainsi que chez Bradford et Peters (1987), une distinction est faite entre le « TRP » (Total Reactive P), le « TSP » (Total Soluble P) et le « SRP » (Soluble Réactive P). Cette précaution indique que, selon les auteurs, le phosphore réactif comporte une part non soluble. La mesure par la méthode céruléo-molybdique de phosphates liés à la matière organique, est aussi évoquée dans un article de Shand *et al.* (1994) Ces derniers explorent les différentes formes du phosphore dissous et distinguent :

- Le phosphore minéral dissous qui est mesuré par la méthode céruléo-molybdique ;
- Le phosphore organique dissous qui se mesure par différence entre la valeur précédente et les phosphates mesurés après attaque au peroxyde d'hydrogène

et exposition aux UV pendant 15 min.

- Le phosphore résiduel obtenu par différence entre P total et (P organique + P inorganique dissous). Cette dernière valeur suppose implicitement qu'il existe une part de phosphore dissous (organique ou non) qui n'est pas comptabilisée dans les deux mesures antérieures.

Ces différentes distinctions sont justifiées dans les travaux de Shand *et al.* (1995). Ces derniers ont réalisé des analyses de phosphore dans la solution d'un podzol tourbeux d'Ecosse. Ils montrent par RMN, que le phosphore réactif au molybdate ne semble pas uniquement constitué d'ions PO_4^{3-} libres. Cette présomption trouve un élément de confirmation dans le fait que l'ultrafiltration à l'aide de membranes à 1, 10 et 100 kD retient une partie du phosphore réactif au molybdate. Toutefois, ces travaux ont trait à un sol très riche en matières organiques et concernent donc un cas particulier.

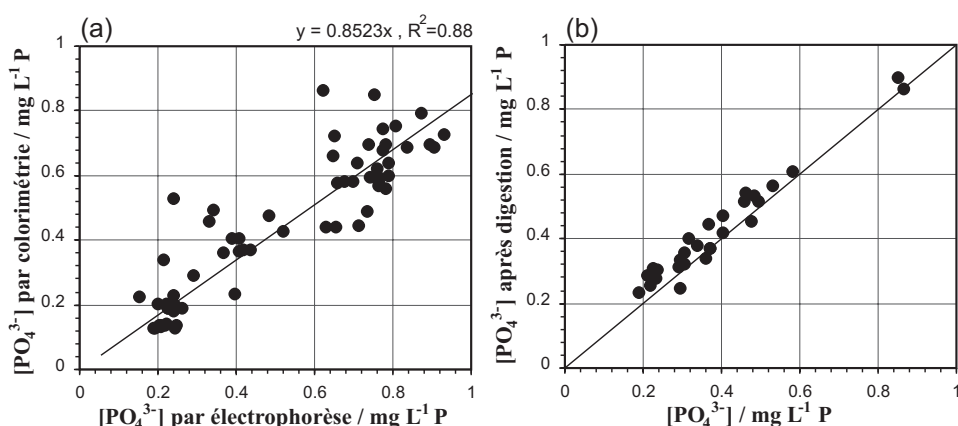


Figure 5.3 – Vérifications relatives aux formes du phosphore mesurées par colorimétrie. (a) : comparaison entre les résultats de la colorimétrie et les mesures effectuées par électrophorèse capillaire. (b) : mesure du phosphore de la fraction dissoute, non réactif au molybdate après une digestion acide.

Les analyses d'eau présentées dans la partie III ont trait à des eaux de ruissellement ou des mélanges eau/boues. On ne peut affirmer que les concentrations obtenues par la méthode céruléo-molybdique, sur ces échantillons, correspondent uniquement à des orthophosphates dissous. Par précaution, on emploiera plutôt le terme de « Phosphore Réactif au Molybdate » (ou MRP) que celui de phosphates dissous. Des analyses complémentaires ont été réalisées par électrophorèse capillaire. Ces dernières s'avèrent peu précises en ce qui concerne le phosphore et ne seront pas employées par la suite. Cette précision insuffisante explique la faible corrélation entre les mesures obtenues par électrophorèse et par colorimétrie (figure 5.3). Cependant la pente de la droite de régression est inférieure à 1 : les valeurs sont plus élevées pour l'électrophorèse capillaire. Il est donc peu probable que les valeurs obtenues par colorimétrie soient surestimées.

Par ailleurs, sur une trentaine d'échantillons, une tentative d'estimation de la fraction dissoute non réactive au molybdate a été réalisée. Pour cela, les échantillons

d'eau filtrés à $0,2\ \mu\text{m}$ ont été soumis à une digestion acide (Shand *et al.*, 1994) et ont ensuite fait l'objet d'une seconde analyse. Les résultats de cette vérification apparaissent à la figure 5.3-b. Ils montrent que dans les eaux étudiées, la fraction de phosphore soluble non réactive au molybdate est probablement négligeable.

Précision de la mesure

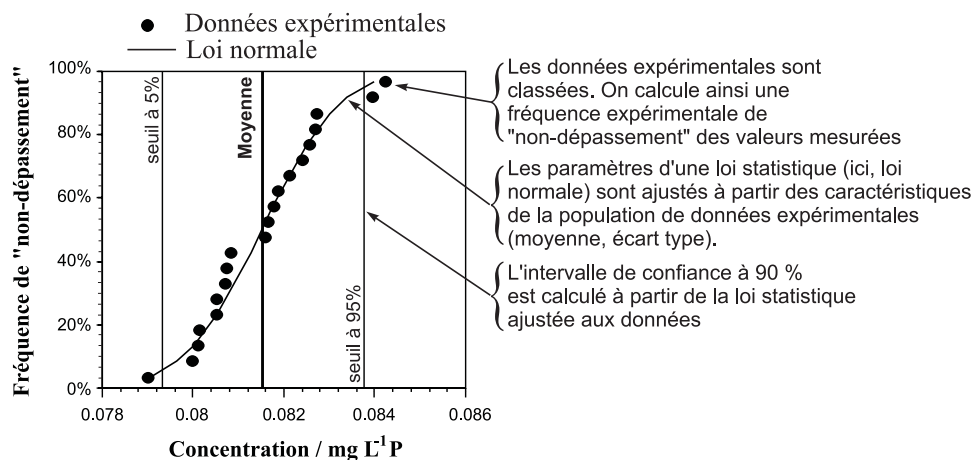


Figure 5.4 – Résultats de répétition de mesures de concentrations en phosphore par la méthode céruléo-molybdique : les valeurs de concentrations obtenues sont associées à une fréquence d'apparition (sur 20 analyses), les données expérimentales sont ajustées à une loi statistique. La concentration réelle de l'échantillon est ici de $0,085\ \text{mg L}^{-1}$.

Des séries de mesures sur des solutions de concentrations connues ont été réalisées, pour permettre d'apprécier la précision des analyses. Cette vérification est illustrée sur un exemple à la figure 5.4. L'annexe A, regroupe les résultats similaires obtenus sur une gamme de concentrations de phosphore. Les teneurs mesurées pour une même solution s'ajustent bien à une loi normale. En utilisant la loi statistique ajustée sur la population de données, on calcule aisément, pour une concentration donnée, le seuil inférieur dépassé par 95 % des mesures ainsi que la valeur supérieure dépassée uniquement dans 5 % des cas. La différence entre ces deux résultats (intervalle de confiance à 90 %), atteint environ 6 % de la valeur moyenne dans le cas des plus faibles teneurs ($0,85\ \text{mg L}^{-1}\text{P}$). Ce chiffre atteint 2 %, pour une concentration de $0,65\ \text{mg L}^{-1}\text{P}$. En ce qui concerne la justesse des mesures, la valeur moyenne obtenue pour la concentration la plus faible est $0,815\ \text{mg L}^{-1}\text{P}$, soit une erreur de 4,1 %.

Adaptation de la méthode au dosage du phosphore extractible à la soude et du phosphore particulaire

Le dosage colorimétrique a aussi été employé lors d'extractions séquentielles et pour doser le phosphore total des eaux de ruissellement (composé à 90 % de phos-

phore particulaire). La sensibilité du dosage au pH doit être prise en compte dans ces expérimentations. Le pH alcalin augmente l'absorbance et limite l'intervalle des concentrations pour lesquelles la relation linéaire de Beer-Lambert est vérifiée. C'est ce qu'illustre la figure 5.5 où sont reportés les résultats d'un dosage de phosphore en présence de NaHCO_3 . Les dosages du phosphore extrait à la soude et du phosphore Olsen (extrait au bicarbonate de sodium) nécessitent donc quelques précautions. Pour les résultats présentés par la suite, les échantillons ont été neutralisés par de l'acide sulfurique et ajustés à l'eau distillée à un volume connu, avant dosage.

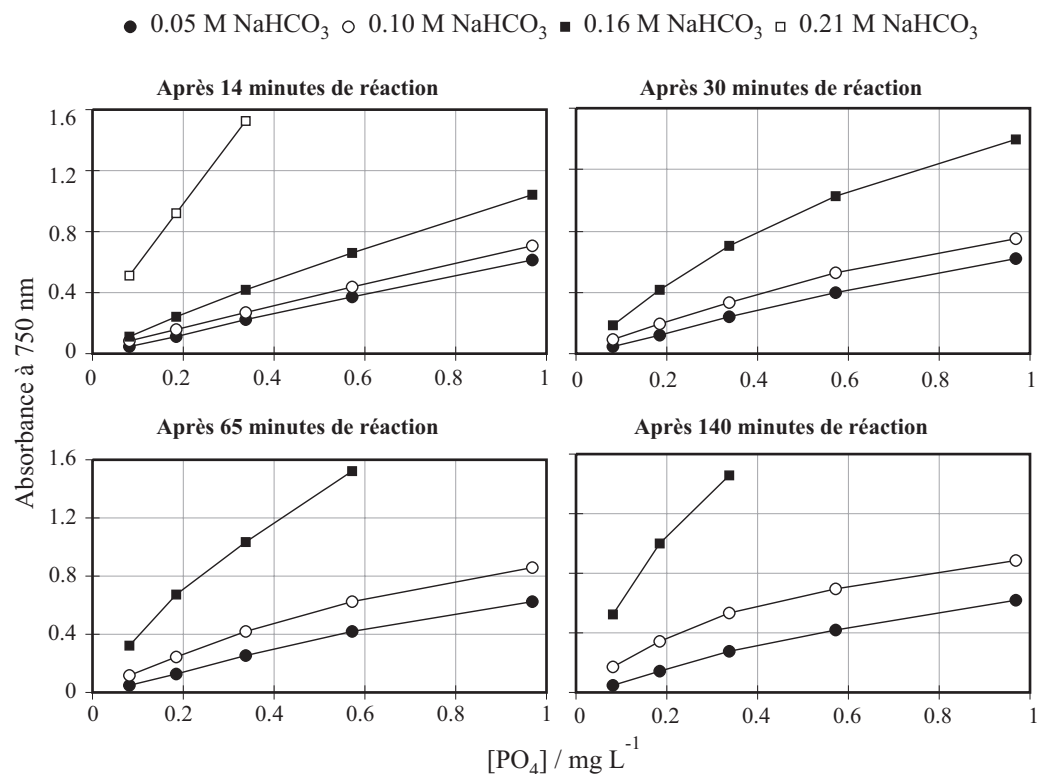


Figure 5.5 – Essai de dosage du phosphore à pH alcalin. L'alcalinité améliore la sensibilité de la mesure pour les faibles concentrations mais altère la stabilité de la coloration.

De même, pour doser le phosphore total des boues ou des sols, une digestion acide est réalisée sur la fraction particulaire (Bradford et Peters, 1987). Pour cela une faible prise d'échantillon (environ 20 mg) est utilisée. Chaque prise d'essai est mise en présence de 1 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dissous puis 3 ml de H_2SO_4 36 N. L'ensemble est chauffé à 120°C pendant 1 heure. La solubilisation doit être complète (solution limpide) pour que la mesure soit valide. Le dosage du phosphore nécessite alors une neutralisation de la solution ainsi qu'une dilution très importante. La neutralisation est en fait réalisée par addition de soude 2N, sur une aliquote déjà diluée du produit de la digestion acide. Ces différentes étapes altèrent naturellement la qualité des mesures. Pour tenter d'évaluer sommairement la précision de la mesure, une série d'analyses a été effectuée sur le même échantillon de sol, homogénéisé par mélange. Sur ces mesures, l'intervalle de confiance à 90 % atteint environ 11 % de la valeur

moyenne de $0,9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ P}$. De même, pour juger de la justesse de ce type de mesure, on dispose dans certains cas d'analyses élémentaires totales obtenues par ICPMS. La comparaison des mesures en phosphore obtenues par les deux modes de mesures, sur des boues et sur des eaux de ruissellement fait apparaître une différence maximum de 8,7%. On doit donc considérer que la précision des analyses de P total est faible ($\pm 5\%$). Cependant, l'avantage de la méthode est de permettre de réaliser un grand nombre d'analyses.

5.2 Analyse des ions en solution par électrophorèse capillaire

5.2.1 Principe de la méthode

L'électrophorèse désigne la migration de particules chargées en solution, sous l'influence d'une différence de potentiel. Les cations migrent vers l'électrode chargée négativement (cathode) et les anions vers l'électrode chargée positivement (anode). Cette propriété a longtemps été employée pour séparer des espèces dissoutes sur des films imprégnés de substance poreuse (gel). Cette technique, dite *électrophorèse de zone* est encore employée dans le domaine bioanalytique.

Au début des années 80, plusieurs auteurs ont souligné l'intérêt des capillaires comme support alternatif au gel. En effet, en raison du faible diamètre des capillaires, la migration des ions est moins perturbée par la diffusion et la convection. En outre, toujours en raison de leur faible diamètre, les capillaires possèdent une surface externe importante en regard de leur volume. Cette géométrie leur confère une forte capacité à dissiper la chaleur. Ils peuvent donc être soumis à des différences de potentiel très élevées, ce qui réduit les temps de migration et de séparation des ions. Enfin, l'usage de capillaires permet de recourir à des méthodes de détection en ligne (absorption dans l'UV ou le visible, conductimétrie, fluorescence etc.).

Le principe de l'électrophorèse capillaire est schématisé à la figure 5.6. Une petite quantité d'échantillon est injectée dans le capillaire initialement rempli de tampon (ou électrolyte). L'injection peut être électrostatique (par application d'un potentiel) ou hydrodynamique (pompage). En raison des caractéristiques variables des échantillons analysés, toutes les analyses présentées par la suite ont été réalisées par injection hydrodynamique, plus facile à maîtriser. Les deux extrémités du capillaire sont alors placées à nouveau dans l'électrolyte et soumises à une différence de potentiel pouvant atteindre jusqu'à 30 kV. L'échantillon va alors migrer vers la cathode où se trouve le détecteur, sous l'effet du *flux électro-osmotique*. Au sein du petit volume d'échantillon, qui n'occupe que quelques centimètres de capillaire, les différentes espèces ioniques se séparent, sous l'effet du champ de potentiel, en fonction de leur taille et de leur charge. Ainsi elles sont détectées successivement lors de leur passage devant le détecteur.

Le flux électro-osmotique est lié à l'apparition d'une charge de surface sur la paroi interne du capillaire. En effet, dans le cas des capillaires en silice (les plus

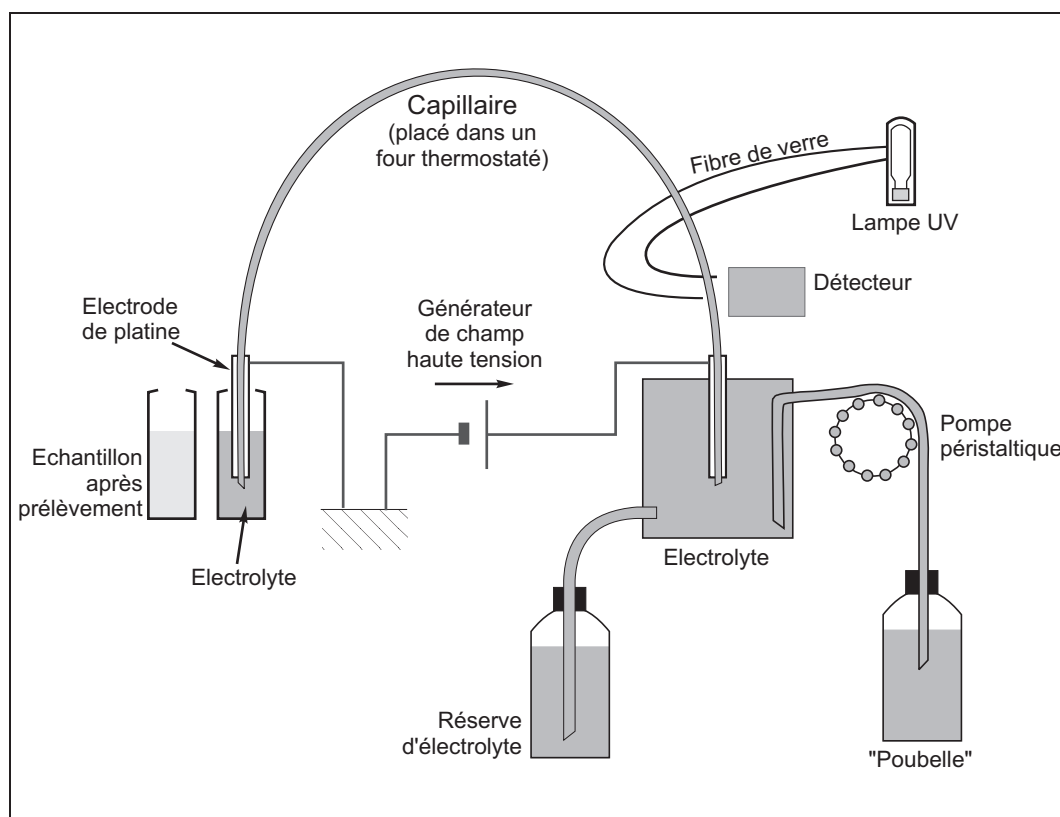


Figure 5.6 – Schéma de fonctionnement d'une électrophorèse capillaire.

employés), la surface est constituée de groupements silanols : Si-OH . Ces derniers s'ionisent en Si-O^- pour un pH supérieur à 3. L'électrolyte qui emplit le capillaire comporte donc un excès d'espèces positives qui s'adsorbent sur la surface pour former une double couche de Stern (cf. § 3.3.3). Les ions de la couche externe (diffuse) sont mobiles et peuvent migrer sous l'influence du champ de potentiel. C'est leur mouvement qui, entraînant l'ensemble de l'électrolyte, produit le flux électro-osmotique vers la cathode (Baker, 1995). Le flux est suffisant pour entraîner les anions qui passent devant le détecteur à la suite des cations. Cependant, pour réaliser des mesures satisfaisantes de concentration en anions, il convient d'inverser le sens du flux électro-osmotique. Pour cela l'électrolyte employé doit comporter une amine quaternaire. Les groupements aminés chargés positivement s'adsorbent alors sur la paroi du capillaire. Une seconde couche se forme par interaction hydrophobe. Ainsi, les espèces chargées du tampon qui emplit le capillaire « voient » une surface chargée positivement. Dès lors, le flux électro-osmotique se produit en direction de l'anode.

Pour l'analyse de la composition d'eaux naturelles, l'électrolyte employé doit présenter une absorption spécifique dans une certaine gamme de longueur d'onde. En effet, à quelques exceptions près (nitrates), les ions inorganiques présentent des absorbances dans l'UV insuffisantes pour être détectées. Pour cette raison, il convient de recourir à la détection indirecte qui consiste à mesurer l'absorption

de l'électrolyte et à repérer une chute de l'absorbance au moment du passage des ions devant la fenêtre du détecteur. Dans ce dispositif, il est clair que les différents composés ne peuvent être identifiés par le biais de leur spectre d'absorption. En fait, seuls les temps de migration sont caractéristiques des ions. Cette limite suppose que les dosages soient précédés d'un étalonnage précis, avec dans la mesure du possible, des standards présentant une matrice identique à celle des échantillons.

5.2.2 Méthode analytique

Les principales caractéristiques d'un électrolyte à considérer pour une mesure par électrophorèse en détection indirecte, sont sa mobilité électrophorétique et sa capacité d'adsorption molaire dans l'UV (éventuellement le visible). Pour garantir une détection satisfaisante, la mobilité de l'électrolyte doit être comparable à celle des espèces étudiées. Une différence de mobilité trop marquée se traduit par une déformation du pic.

Une partie du travail méthodologique réalisé dans le cadre de cette thèse a justement consisté à rechercher un électrolyte et un protocole de mesure idéals pour la mesure des ions phosphates par électrophorèse capillaire. Le dichromate de potassium est un électrolyte classiquement employé pour les anions inorganiques (Benz et Fritz, 1994). Afin d'obtenir des vitesses électrophorétiques plus adaptées au dosage des cations, des essais ont été réalisés avec l'acide Benzène-tricarboxylique ou acide trimellitique $C_9H_6O_6$. De même, l'acide Benzène-tétracarboxylique ou acide pyromellitique $C_{10}H_6O_8$ a été testé. Ces électrolytes employés par Harrold *et al.* (1993); Cousins *et al.* (1994), ont effectivement permis d'améliorer la qualité du dosage du phosphore. En contrepartie, la définition des pics obtenus sur les autres anions s'est détériorée. *In fine*, le gain obtenu quant au seuil de détection et la précision des mesures sur le phosphore sont apparus insuffisants. En outre, la colorimétrie permet un dosage efficace du phosphore (cf. § 5.1). Pour cette raison, le dosage au dichromate de potassium a finalement été conservé, afin de doser les autres anions majeurs, dans les eaux de ruissellement. Il n'a pas été tenu compte des concentrations en phosphore obtenues par cette méthode. De même, en ce qui concerne le dosage des cations, plusieurs protocoles ont été testés. L'électrolyte adopté est le 4-méthylamino-phénol-sulfate (ou métol) qui permet de séparer les ions K^+ des ions NH_4^+ . Toutefois, un électrolyte au sulfate de cuivre a aussi été employé, de sorte que la majeure partie des analyses a été dupliquée en ce qui concerne les cations.

Il ne nous a pas semblé pertinent de rappeler ici les résultats des différents essais réalisés dans la mesure où ils n'ont pas été employés pour acquérir les données de la thèse. Pour cette raison, ne sont résumés ici que les protocoles employés.

L'appareil utilisé est un Spectra PHORESISTM 2000 de Thermo Separation Products. Pour les anions comme pour les cations, le capillaire employé est en silice fondue. Son diamètre interne est de $75\ \mu m$ et sa longueur de 45 cm environ. En ce qui concerne les anions, l'électrolyte employé est constitué de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, à la concentration de $5,10^{-3}$ M. Ce dernier joue le rôle d'ion visualisant,

avec des pics d'adsorption à 210 nm et 270 nm. L'inverseur de flux électro-osmotique est assuré par de l'hexaméthonium hydroxyde $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, à $5,10^{-4}$ M. Enfin, le tampon comporte 10^{-3} M de triéthanol amine $(\text{HCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, agent complexant qui permet d'améliorer la séparation des pics. Le pH de l'électrolyte est ajusté à 8 par addition de soude 1 N. Après injection de l'échantillon, le capillaire est soumis à une tension de 25 kV et maintenu à la température de 25°C. Dans le cas des cations, l'électrolyte et agent visualisant est donc le 4-méthylamino-phénol-sulfate $(\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH})_2.\text{H}_2\text{SO}_4$, à la concentration de $5,10^{-3}$ M. Le pH est ajusté à 3,5 à l'acide ascorbique. Il convient de ne pas descendre sous un pH de 3 pour ne pas affecter la charge de surface du capillaire. Enfin, pour assurer une bonne séparation de NH_4^+ et K^+ , l'éther 18-couronne-6 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$ est utilisé à la concentration de $2,10^{-3}$ M. Il constitue un agent séquestrant pour les ions K^+ dont il ralentit la vitesse électro-osmotique. Pour la mesure des cations, le capillaire est soumis à une tension de 20 kV, toujours à la température de 25°C.

5.2.3 Précision des mesures

Les mesures présentées par la suite sont les premières réalisées sur l'électrophorèse à Géosciences Rennes. Elles ont, par conséquent, été précédées de quelques tests de « répétabilité ». L'étalonnage définitif de l'appareil est encore en cours. Toutefois les premiers éléments relatifs à ces essais sont synthétisés dans l'annexe A.

5.3 Les autres instruments employés

Un certain nombre d'analyses a été réalisé dans divers laboratoires extérieurs. Les limites de détection utilisées sont alors celles que proposent les responsables des laboratoires. Les paragraphes qui suivent rappellent simplement le principe des méthodes utilisées.

5.3.1 Analyses élémentaires par ICP-MS et ICP-AES

Certains échantillons solides (sédiments, sols et boues) ont fait l'objet d'analyses multi-élémentaires. La plupart de ces dernières ont été effectuées par le SARM¹ de Nancy. Sur une même solution résultant de l'attaque du matériau à analyser, les concentrations en majeurs ont été obtenues grâce à ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) et les teneurs en traces par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

Les limites de détection et incertitudes à prendre en considération pour ces analyses sont rappelées dans l'annexe A. Ces limites ont été calculées par le SARM, à partir de résultats obtenus sur 8 matériaux géochimiques de référence. Elles

1. Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du CNRS

prennent en compte une période d'analyse de 6 mois, ce qui permet de travailler sur des populations de données de 25 individus par matériaux.

Ces deux appareils ont en commun l'ionisation par une torche à *plasma*² de l'échantillon préalablement nébulisé. La génération d'un plasma est réalisée à partir d'un flux d'argon, partiellement ionisé à froid par décharges Tesla. Le courant de gaz débouche, à l'extrémité d'un tube en quartz, au cœur d'une spire à induction. Cette dernière est raccordée à un générateur de radiofréquences (quelques dizaines de MHz) d'une puissance de 1 à 2 kW. Il se crée alors, au centre de la spire, un champ magnétique oscillant qui transmet à l'argon une énergie importante. Les ions et électrons sont en fait accélérés le long d'un parcours annulaire (courant d'Eddy). La température atteint ainsi des valeurs comprises entre 5 000 et 10 000 K (par effet Joule). Cette température accroît l'ionisation du gaz qui atteint l'état de plasma. Le plasma est confiné dans un second flux d'argon, non ionisé, concentrique au premier et injecté à l'extérieur de la bobine d'induction.

L'échantillon à analyser est conditionné sous forme de solution. Celle-ci est entraînée par une pompe péristaltique jusqu'à une chambre de nébulisation. La collision entre le jet d'échantillon et un flux d'argon y disperse la solution sous forme d'aérosol. Une fraction de l'aérosol, constituée de gouttelettes filtrées d'un rayon inférieur à 10 μm , est alors entraînée vers la torche à plasma. Le flux d'échantillon nébulisé est injecté au cœur du flux d'argon produisant le plasma. Le potentiel d'ionisation élevé de l'argon (15,8 eV), permet alors l'ionisation des éléments vaporisés de l'échantillon.

Dans le cas de L'ICP-AES, le spectre d'émission est alors analysé. Le phénomène d'émission est en fait celui qui est utilisé dans la spectrométrie d'émission de flamme. Ce dernier a été mis en évidence, il y a plus d'un siècle, par Gustav Kirchhoff (1824–1887). Il s'agit en fait de la restitution d'énergie, sous forme de photons, par les atomes ionisés qui retournent à l'état neutre. Les atomes ionisés ne peuvent exister que dans des états d'énergie potentiel définis, liés à leur configuration électronique. Aussi, la longueur d'onde des photons émis est-elle caractéristique de l'élément puisqu'elle est directement proportionnelle à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état neutre.

Le principe de fonctionnement de l'ICP-MS est schématisé à la figure 5.7. Le plasma, électroniquement neutre, associant électrons et éléments ionisés, passe au

2. Un *plasma*, considéré comme le quatrième état de la matière, est un milieu neutre constitué d'atomes en équilibre entre les états neutres et ionisés et d'électrons.

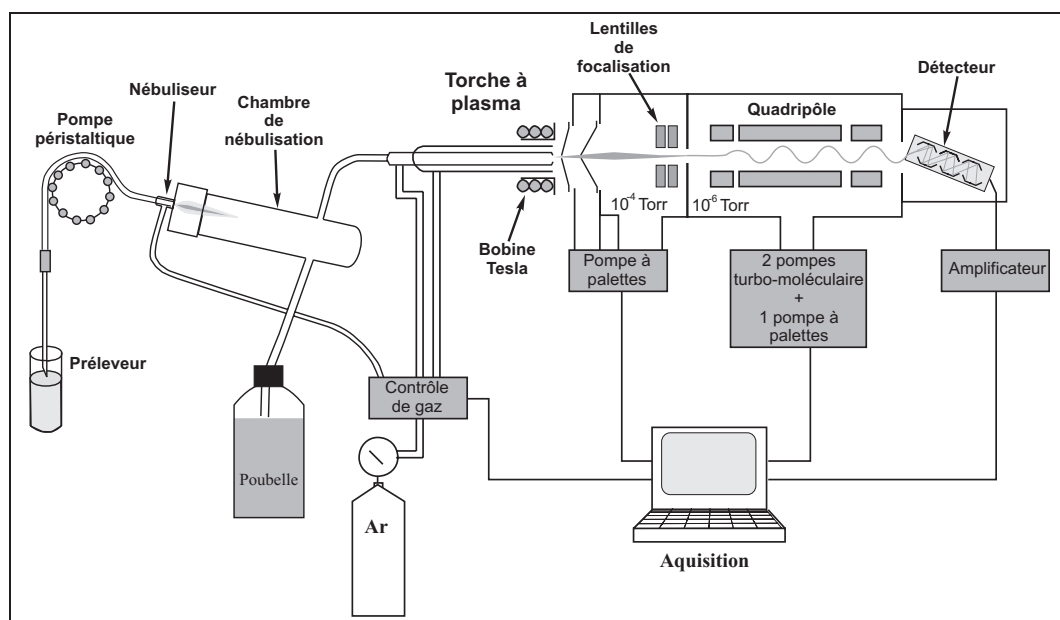


Figure 5.7 – Principe de fonctionnement de l'ICPMS, d'après (Riou, 1999).

travers de deux cônes, respectivement « échantillonneur » et « écrémeur ». Ces derniers permettent d'échantillonner un fin faisceau de plasma qui est lui-même focalisé par des lentilles à potentiel variable. Le faisceau de plasma focalisé est alors admis au centre du quadripôle, qui permet de séparer les ions en fonction du rapport de leur masse sur leur charge. Ce résultat est obtenu en appliquant des couples de tensions aux barreaux opposés deux à deux. La tension appliquée comporte une composante continue et une composante alternative dans le domaine des radiofréquences. Le quadripôle imprime ainsi aux ions des trajectoires hélicoïdales. Les caractéristiques des couples de tensions sont choisies de façon à ne permettre qu'à un seul type de particules (masse et charge) d'atteindre le détecteur. Naturellement les couples de tensions varient en permanence de façon à balayer tout le spectre des éléments à analyser. En moyenne la durée de l'acquisition pour un élément est de l'ordre de la milli-seconde. Mais les mesures peuvent être cumulées pendant des durées d'intégration variables. Enfin le comptage est assuré par un détecteur à multiplicateur d'électron à dynodes. Les ions qui pénètrent dans le détecteur « arrachent » une gerbe d'électrons en frappant la première dynode. Ces derniers sont alors accélérés de dynode en dynode, ce qui permet d'amplifier l'impulsion d'un facteur 10^6 environ.

La mesure effectuée par l'appareil est un nombre de coups par seconde. La traduction de cette mesure en concentration de la solution nécessite un étalonnage de l'appareil. Pour cela une calibration externe est réalisée grâce à des solutions de concentrations connues. Pour éviter les effets de matrice, les solutions d'étalonnage ont des compositions chimiques proches des compositions probables des solutions à analyser. Par ailleurs, pour corriger en permanence la dérive de l'appareil entre deux mesures, un étalon interne est ajouté. Il s'agit d'une solution mixte d'indium

et de rhénium, ce qui suppose implicitement que les teneurs des solutions à analyser sont, pour ces deux éléments, négligeables en regard des concentrations du « spike ».

Enfin, l'un des aspects délicats du traitement des données acquises par ICP-MS est la correction des interférences. Deux types d'interférences se produisent au moment de la séparation des masses :

- les interférences entre isotopes stables d'éléments différents, ayant la même masse, tels que $^{87}\text{Sr}^+$ et $^{87}\text{Rb}^+$;
- les interférences, plus nombreuses encore, avec les oxydes et/ou hydroxydes qui se forment dans le plasma, en particulier avec les ions majoritaires (Ar, N, O, H).

La limitation des interférences suppose un choix pertinent d'isotope pour chaque élément. Ainsi, la mesure n'est pas toujours obtenue par l'isotope le plus abondant d'un élément. Toutefois, un calcul semi-empirique de correction des interférences avec les oxydes reste nécessaire.

5.3.2 Analyse du carbone organique dissous

Quelques mesures des caractéristiques des eaux de ruissellement sont assorties de mesures de Carbone Organique Dissous. Ces dernières ont été déterminées sur un « COT-mètre » de type SHIMADZU TOC 5000.

Ce type d'appareil mesure la différence entre la teneur en carbone total de l'échantillon et sa teneur en carbone minéral. Ces concentrations sont obtenues par combustion de l'échantillon à 680°C, en présence d'un catalyseur d'oxydation (généralement une colonne en platine) et analyse des gaz de combustion, par absorption en infrarouge non dispersif. Pour la mesure du carbone minéral, l'échantillon est additionné d'un réactif « IC » (généralement de l'acide phosphorique) qui provoque le dégazage des ions carbonates de la solution. Les mesures réalisées sont une moyenne de deux analyses. Celles-ci sont obtenues avec deux prises d'essais successives. Lorsque l'écart entre les deux mesures excède 10 %, une troisième mesure est réalisée. Les caractéristiques constructeur de l'appareil donnent une gamme de mesure de 4 ppb à 4000 ppm et un écart type de l'ordre de 2 %.

5.3.3 Spectrométrie de fluorescence X et microanalyse

Spectrométrie de fluorescence X

En complément des analyses d'échantillons solides par ICP-MS, certains échantillons ont fait l'objet de mesures par spectrométrie de fluorescence X. Cette méthode a notamment été employée pour tester la variabilité des concentrations sur des boues prélevées le même jour.

La fluorescence X désigne un phénomène qui se produit lorsque l'on irradie un échantillon à l'aide de photons de grande énergie (5 à 60 keV) (Rouessac et Roues-

sac, 1995). Ces photons X, dits primaires, ont une énergie cinétique suffisante pour arracher un électron des couches internes des atomes. Au cours de ce phénomène d'ionisation, l'électron atteint une orbitale extérieure d'énergie plus élevée. L'atome se stabilise alors par une phase de réorganisation qui le ramène à son état d'énergie minimal, en un temps très court (10^{-16} s). Au cours de cette phase de réorganisation, l'atome émet un photon dont la fréquence correspond à la différence d'énergie entre les deux orbitales :

$$h\nu = |E_2 - E_1| \quad (5.1)$$

La longueur d'onde du photon émis peut être exprimée en énergie ($E = hc/\lambda$). Elle est caractéristique de l'élément et des orbitales de départ et d'arrivée de l'électron. Dans la pratique, les raies K sont beaucoup plus intenses que les raies L ou M. Dans une analyse par fluorescence X, les rayons X sont émis dans toutes les directions de l'espace. Une partie des rayons X secondaires produits est alors redirigée sur un cristal, via un collimateur, ce qui permet de sélectionner une longueur d'onde suivant la relation de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.2)$$

Le flux de photons est alors mesuré par des compteurs à scintillements. Le schéma de principe de l'appareil apparaît à la figure 5.8. Les analyses de fluorescence X présentées dans la suite de ce mémoire, ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque Philips PW1480. La précision des résultats est de ± 1 à 3% en ce qui concerne les majeurs. Elle est de $\pm 5\%$ pour les éléments traces en concentrations supérieures à 20 ppm et de $\pm 10\%$ pour ceux dont la concentration est inférieure à 20 ppm.

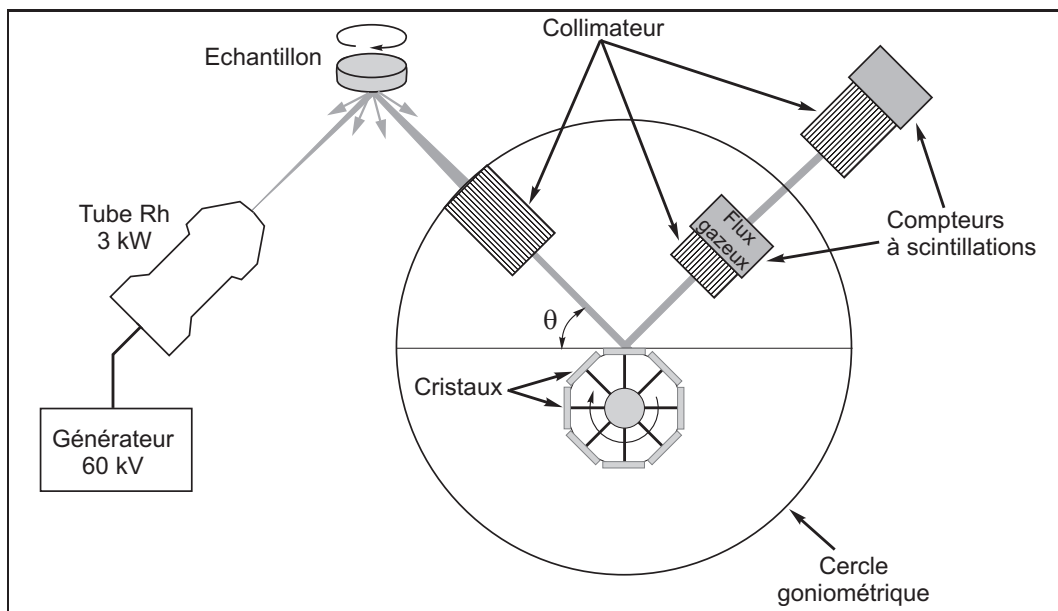


Figure 5.8 – Principe de fonctionnement de la fluorescence X.

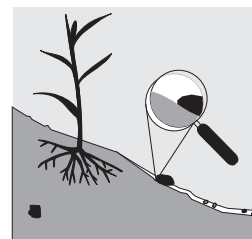
Microanalyse X

La fluorescence X *sensu stricto* désigne l'émission de rayons X secondaires par un échantillon irradié au moyen de rayons X primaires. Cependant, le terme est souvent utilisé pour désigner plus largement toute émission de rayons X sans préjuger du mode d'excitation. C'est le cas notamment de l'émission de rayon X par un matériau excité au moyen d'un bombardement électronique. Cet effet est mis à profit dans les microscopes électroniques à balayage. Dans ce type d'appareil, l'objet observé est « éclairé » par des électrons très énergétiques nécessaires à la production d'image. L'échantillon qui fait office d'anode³. Il émet alors un rayonnement X aux longueurs caractéristiques du matériau. La plupart des microscopes électroniques à balayage (ou MEB) sont désormais équipés d'un dispositif de détection et de comptage semi-quantitatif permettant de recueillir une fraction du rayonnement X ainsi émis. L'analyse porte sur un volume de l'ordre du μm^3 . Cette technique d'analyse a pour nom la *microanalyse X*. Elle est employée dans le cadre de ce travail sur des échantillons de boues de station d'épuration.

3. Egalement appelée anti-cathode en mémoire des travaux de Brookes

Caractérisation des boues et spéciation du phosphore

AFIN D'INTERPRÉTER le comportement du phosphore des boues après application sur les champs, la caractérisation des boues et des formes du phosphore dans les boues était un préalable nécessaire. Dans la suite on parlera de « spéciation du phosphore » des boues, ce qui constitue un néologisme en français. Si l'on s'en réfère à l'étymologie, la spéciation du phosphore consiste en un recensement de l'ensemble des espèces chimiques du phosphore. C'est d'ailleurs l'acception du terme des chimistes. Ici l'objectif est moins ambitieux. La spéciation consistera plutôt en la détermination de la nature des particules constitutives du sol dans lesquelles on trouve le phosphore.



6.1 Etude de la composition des boues

6.1.1 Etude de l'homogénéité d'un produit par fluorescence X

En raison des fluctuations des caractéristiques des effluents urbains et des instabilités de traitement, les boues résiduaires d'épuration présentent des compositions variables dans le temps. Pour cette raison, comme l'évoque le paragraphe 4.1, le nombre des prélèvements a été volontairement limité. Par ailleurs, en raison des importants volumes prélevés en prévision des essais d'épandage, il était aussi nécessaire de s'assurer de l'homogénéité des boues dans un prélèvement. Cette vérification préalable a été réalisée par une série de mesures en fluorescence X.

Les boues utilisées pour ce test sont les boues sèches de Saint Briec. Le prélèvement a été réalisé en février 1997 : il s'agit de l'échantillonnage nommé « SBs 297 » dans le tableau 4.1. Le choix de ce type de boues pour le test d'homogénéité s'est imposé en raison de la facilité de prélèvement des boues sèches. Il convenait en effet d'échantillonner en différents points d'un important volume de boues. Pour cela, les prélèvements ont été faits dans la benne du camion de transport des produits, sur un tas d'environ 2 m³. Ils ont été répartis au hasard, après que le « tas » de

boue a été étalé dans la benne.

Les échantillons ont été réduits en poudre dans un broyeur planétaire à agates (ce qui a pu contribuer à augmenter les teneurs en silice). Le calcul de la teneur en eau de l'échantillon est réalisé par pesée et séchage en étuve à 110°C pendant 24 heures. La perte au feu est ensuite calculée après une crémation de plus de 2 heures à 550°C au four à moufles.

Dans le cadre de ce mémoire, les investigations relatives aux boues portent naturellement sur les formes du phosphore et, le cas échéant, les teneurs d'autres éléments majeurs susceptibles d'affecter le comportement du phosphore. Pour cette raison, l'étude de la variabilité des concentrations des boues n'a porté que sur les concentrations en éléments majeurs. Seule une analyse de traces a été faite, pour compléter l'information.

L'analyse de majeurs nécessite la préparation préalable de perles. Pour cela, une prise d'essai de 0,750 g de poudre d'échantillon est mélangée à 4,5 g de tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. L'ensemble est alors amené à la fusion dans un creuset en platine, grâce à une perleuse où une bobine d'induction permet de porter l'échantillon à 1200°C, puis déposé et refroidi sur une soucoupe de platine.

6.1.2 Analyses multi-élémentaires sur toutes les boues.

Ainsi que l'indique le paragraphe 5.3.1, les analyses les plus complètes relatives à la composition des boues ont été obtenues par ICP-AES et ICP-MS. Au total, 9 échantillons de boues sont concernés :

- les boues de SAINT BRIEUC et de THIVERVAL-GRIGNON prélevées en Juin 1997 (échantillons SBp697, SBs697, THc697 et THn697 du tableau 4.1 de la page 84);
- les mêmes boues prélevées en Juillet 1998 (échantillons SBp798, SBs798, THc798 et THn798 du tableau 4.1);
- la boue de LAON codée Lal398,

On verra au chapitre 8 que quatre analyses complémentaires ont été effectuées sur des boues ayant « séjourné » sur la parcelle.

La mesure de la perte au feu est réalisée sur une première prise d'essai et les analyses sont effectuées sur une solution obtenue à partir d'une autre prise d'essai. La mise en solution comporte deux phases : une fusion en présence de borate de lithium LiBO_2 , dans un four tunnel, puis la dissolution des perles à l'acide nitrique concentré.

6.2 Recherche des formes minérales des boues par diffraction aux rayons X et microanalyse X

Une recherche des constituants minéraux identifiables des boues a été réalisée par étude des spectres de diffraction des rayons X sur poudre ainsi que par microanalyse X sur lames minces. Ces analyses permettent une meilleure caractérisation des boues puisqu'elles permettent d'en identifier les principaux constituants minéraux. Toutefois, elles s'inscrivent dans la démarche de spéciation du phosphore des boues. Aussi, la recherche des minéraux phosphatés a-t-elle été privilégiée.

6.2.1 Diffraction des rayons X

Quatre échantillons de boues ont été employés pour cette analyse. Ils s'agit des boues de SAINT BRIEUC et THIVERVAL-GRIGNON prélevées en Juillet 1998 (échantillons SBp798, SBs798, THc798 et THn798 du tableau 4.1). En fait des analyses complémentaires ont aussi été réalisées sur des échantillons ayant « séjourné » au champ. Les échantillons séchés ont été réduits en poudre au broyeur planétaire à agates. Un premier diagramme de poudre a été réalisé à partir de l'échantillon SBs798, Il fait apparaître un spectre très perturbé par la matière organique. Pour cette raison, il est apparu nécessaire d'oxyder la matière organique avant analyse. Pour cela, les poudres ont été mélangées à de l'eau oxygénée H_2O_2 à 30 %. Dans chaque cas 3 g de poudre environ ont été mis en suspension dans 40 ml d'eau oxygénée. Un temps de réaction de 48 heures a alors été respecté. Les échantillons ont ensuite été filtrés et à nouveau séchés dans une étuve à 110°C.

Certes, l'oxydation de la matière organique est une méthode « destructive ». Il n'est pas exclu qu'elle modifie légèrement la composition minéralogique des boues. Elle peut notamment favoriser la dissolution partielle de certains minéraux par le seul fait de la mise en suspension dans un volume important. Cependant, la comparaison des diagrammes obtenus avec l'échantillon SBs798 avant et après oxydation fait apparaître les mêmes pics d'intensité, ce qui tend à montrer que les principaux composants minéralogiques n'ont pas changé au cours du traitement.

Les diagrammes de poudre ont été réalisés par le laboratoire du BRGM à ORLÉANS sur un appareil de marque SIEMENS D 5000, Un balayage de 4 à 84° de l'angle 2θ a été effectué dans chaque cas à raison de 0,02° par seconde.

6.2.2 Cartographie au MEB et microanalyse X

La cartographie au Microscope Électronique à Balayage (MEB) a été réalisée sur des lames minces obtenues après inclusion de l'échantillon dans une résine. Cette préparation d'échantillons nécessite un produit sous forme d'agrégats relativement cohérents. Pour cette raison, elle n'a pu être employée dans le cas des échantillons solides prélevés à SAINT BRIEUC. Cette investigation ne concerne, par conséquent, que les échantillons SBp798, THc798 et THn798 du tableau 4.1.

La préparation des lames a été effectuée au laboratoire de l'unité de science du sol de l'INRA de Rennes selon la méthode décrite par Bénard (1996). Des petits volumes d'échantillons ($6 \text{ à } 8 \text{ cm}^3$) ont été placés dans des récipients de cartons et soumis à une phase d'échange de l'eau par de l'acétone. Cette opération a commencé en dessiccateur en phase dite « vapeur » (Bourlet et Fies, 1981). Elle s'est ensuite poursuivie en phase liquide, dans un circuit fermé de bacs d'acétone placés sous hotte. Après échange de la totalité de l'eau de l'échantillon, la boue a subi une imprégnation par une résine. Il s'agit d'une résine liquide de polyester insaturé (Crystic SR 17449) qui comporte environ 30% de styrène, additionné d'acétone et de catalyseur. Les échantillons subissent alors une phase d'induration de plus d'un mois avant tronçonnage, rodage et polissage mécanique. Les lames ont été polies jusqu'à une épaisseur d'environ $1 \mu\text{m}$. Les cartographies ont été réalisées sur un MEB Philips XL20, équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Les microanalyses X ont été effectuées grâce à un détecteur Analytical Link EXL. En certains points, des essais de détermination de la composition des minéraux ont été réalisés. Ces dernières analyses doivent être considérées semi-quantitatives. En effet, lors de la confection de lames, les boues imprégnées de résines se sont avérées des matériaux relativement fragiles. Pour cette raison, l'épaisseur des lames n'a pu être contrôlée avec précision. Aussi, lorsque l'image obtenue au MEB ou par cartographie des électrons rétrodiffusés met en évidence des phases minérales, on ne peut garantir que ces minéraux « affleurent » réellement à la surface de la lame.

6.3 Spéciation du phosphore par le biais d'extractions chimiques séquentielles

6.3.1 Principe des extractions chimiques séquentielles

Le préambule du présent chapitre rappelle l'acception assez large du terme de « spéciation » admis en science des sols. Dans le cas du phosphore ou d'éléments traces, la spéciation revient généralement à déterminer les principaux compartiments avec lesquels l'élément est associé. Dans le cas du phosphore on cherche ainsi à connaître le phosphore lié au fer, à l'aluminium ou au calcium ... En dépit de cet objectif restreint, les investigations restent difficiles :

- les teneurs des éléments étudiés sont généralement faibles ;
- dans le cas du phosphore, ainsi que le montre le chapitre 3, une fraction significative de l'élément est adsorbée à la surface des particules constitutives du sol, ce qui obère les possibilités d'investigation spectroscopique.

Pour ces raisons, la spéciation du phosphore dans le sol est souvent appréhendée au moyen d'une succession d'extractions chimiques. Il s'agit, à chaque étape de mettre en contact une quantité connue de sol avec un volume donné de réactif chimique. Ce dernier est choisi en fonction de sa faculté à libérer de manière sélective le phosphore lié à un type de composant. Les concentrations en phosphore dans l'extractant sont alors évaluées après séparation de la phase solide (centrifugation ou filtration).

De nombreux protocoles d'extractions chimiques se fondent sur les travaux de Chang et Jackson (1957). La vocation initiale de ces travaux était de répondre au besoin des agronomes qui cherchent à prévoir les apports nécessaires à une culture. A ce titre, les extractions séquentielles constituaient une approche complémentaire à l'estimation du phosphore bio-disponible à l'aide d'un seul extractant (Bray et Kurtz, 1945; Olsen *et al.*, 1954; Mehlich, 1984). Pour cette raison, la pertinence de ces méthodes a souvent été jugée en fonction de la corrélation observée entre certaines fractions et la réponse des plantes. Ces méthodes ont ensuite été généralisées comme un mode de caractérisation des sols et le cas échéant d'autres matériaux dont les boues de stations d'épuration.

6.3.2 Les limites des extractions séquentielles

Observations d'ordre général

Dans le cadre du présent travail, l'objectif n'est pas strictement agronomique. L'identification des formes du phosphore dans le sol doit conduire à un diagnostic sur sa mobilité au sein de l'environnement. Dans cette perspective, les résultats des extractions séquentielles peuvent s'avérer insuffisants. On peut, en effet, émettre des réserves sur la pertinence de ce type de méthode :

- Les auteurs des protocoles font rarement la différence entre le phosphore adsorbé sur des particules et le phosphore inclus dans une phase minérale. Ainsi, le « phosphore lié au fer » qui est l'un des premiers compartiments étudiés dans la plupart des protocoles peut-être le phosphore adsorbé sur des oxy(-hydro)xydes de fer ou celui de phases bien cristallisées telles la strengite ou la vivianite. Or, le chapitre 3 a permis de montrer que la réactivité des formes adsorbées, même en faible quantité, pouvait être supérieure à celle des phases minérales.
- En négligeant le rôle de l'adsorption, certains auteurs omettent le risque d'un biais analytique qui peut être une source d'erreurs importante. En effet, lors de la libération des premières fractions de phosphore tel que le « phosphore lié à l'aluminium », il est très probable qu'une part des phosphates libérés dans la solution s'adsorbe sur les surfaces réactives qui ne sont pas affectées par l'extractant. Elle sera ensuite comptabilisée à tort dans le phosphore lié à d'autres éléments.
- Enfin, la sélectivité des extractants chimiques employés peut être mise en cause, notamment vis à vis des formes adsorbées. Le chapitre 3 a, en effet, permis de rappeler que l'adsorption spécifique du phosphore relève de mécanismes identiques (échange de ligands) pour différents types de support.

Réserves quant aux réactifs employés

Le phosphore labile

La définition du phosphore « *labile* » est parfois équivoque dans la littérature.

Les travaux de Fardeau *et al.* (1988, 1991); Fardeau et Frossard (1992); Fardeau et Conesa (1994); Fardeau (1993) mettent en évidence la quantité importante de phosphore impliquée dans un échange permanent avec la solution (cf. § 3.4) : le phosphore très mobile ou « labile ».

En fait, au même titre que la quantification du phosphore assimilable, l'estimation du phosphore labile nous semble un leurre. En effet, la mobilité est une caractéristique qui s'applique à toutes les formes du phosphore d'un matériau. Il n'y a pas une forme chimique unique qui correspondrait au phosphore mobile ou labile. La définition du phosphore labile ne peut être qu'opérationnelle. Les résultats obtenus doivent être considérés comme une caractérisation de la mobilité du phosphore et en aucun cas comme la quantification d'un stock de phosphore particulier.

L'approche la plus simple préconisée pour estimer ce compartiment consiste à mesurer le phosphore dissous dans une quantité importante d'eau bi-distillée amenée à l'équilibre avec le matériau étudié. C'est notamment la démarche adoptée par Lebo (1991); Shand *et al.* (1994); Moreau (1997).

Si l'on se réfère au chapitre 3, il est clair que le stock de phosphore ainsi évalué comprend : les ions phosphates initialement dissous dans la solution du sol (cas d'un matériau non séché), des ions phosphates adsorbés sur les particules constitutives du sol (désorption) et éventuellement une faible fraction du phosphore minéral (dissolution). Dans ces conditions, il est clair que les concentrations finalement mesurées dans l'eau dépendent du ratio matériau/eau. En outre, même pour un ratio faible, de l'ordre de 1/300 tel que le préconise Moreau (1997), la quantité libérée dans l'eau est très inférieure à la quantité qui reste adsorbée sur les particules du sol.

Aussi, pour tenter de mieux apprécier la quantité totale de phosphore adsorbé, éventuellement disponible pour les plantes, certains auteurs s'efforcent de déplacer l'équilibre dans le sens d'une plus grande désorption. C'est par exemple le cas de Hedley *et al.* (1982); Tiessen *et al.* (1984), qui ajoutent à la solution une résine échangeuse d'anions sous forme bicarbonate. Cette dernière est placée dans un sac en nylon, introduit dans le mélange sol-eau. La résine joue alors le rôle de « puits » pour les ions phosphates, ce qui contribue à maintenir une faible concentration dans la solution et à accentuer ainsi le déplacement de l'équilibre entre sol et solution.

Une autre alternative pour accroître la réactivité de l'extractant consiste à rajouter un sel dont les anions vont entrer en compétition avec les groupements phosphates adsorbés sur des sites non-spécifiques. Ainsi, Nair *et al.* (1995) utilisent du chlorure d'ammonium (NH_4Cl). De même Hedley *et al.* (1982) ont recours à du bicarbonate de soude (NaHCO_3). Ces derniers arrivent, par ce biais, à extraire plus de phosphore que par le protocole décrit précédemment (résine échangeuse d'anions). Ils font ainsi la distinction entre phosphore « labile » et « très labile ».

Le phosphore lié au fer et à l'aluminium

Le réactif le plus couramment employé dans les méthodes d'extraction du phosphore est la soude (Hedley *et al.*, 1982; Tiessen *et al.*, 1984; Nair *et al.*, 1995; Mo-

reau, 1997). La réaction qui s'opère alors est un échange de ligands (OH^- prenant la place de H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-}), telle que décrite dans le cas des oxy(-hydro)xydes de fer à la figure 2.4, page 28. Cette réaction permet de libérer dans la solution les ions phosphates adsorbés de manière spécifique sur les oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium, mais n'est pas supposée détruire ces minéraux. On notera qu'aux pH obtenus, ($\text{pH} > 8$), une partie des groupement hydroxyles, à la surface des oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium, est « déprotonée ». Ces minéraux présentent alors une charge de surface négative (Stumm et Morgan, 1996). L'ajout de soude a donc aussi pour effet de libérer les anions adsorbés de manière non spécifique à la surface de ces composants y compris le phosphore labile, s'il n'a pas fait l'objet d'une extraction préalable. De même, la soude agit vraisemblablement sur une partie du phosphore adsorbé sur la matière organique ou en bordure des feuillets d'argile. On sait, en effet, que la plupart des groupements fonctionnels réactifs de surface dans les sols comportent un OH, remplacé par un ion phosphate dans le cas d'une liaison spécifique (cf. tableau 2.3). On notera d'ailleurs que peu de protocoles font état d'une fraction de phosphore liée aux argiles. Chez certains auteurs, la soude est considérée comme l'extractant sélectif des ions phosphates adsorbés sur les oxy(-hydro)xydes de fer Lebo (1991); Williams *et al.* (1971). En règle générale, l'emploi de la soude pour identifier un compartiment unique est justifié par l'utilisation préalable d'autres réactifs, supposés avoir extrait le phosphore des autres compartiments susceptibles d'interagir avec NaOH.

Certains auteurs distinguent le phosphore extrait une première fois par la soude du phosphore libéré ensuite lors d'une seconde extraction à la soude accompagné d'un traitement aux ultrasons (Tiessen *et al.*, 1984). Cette seconde étape permet sans doute de libérer des ions adsorbés sur des oxy(-hydro)xydes de fer cryptocristallins, sur des sites peu accessibles.

On notera que contrairement à d'autres extractants, qui provoquent la dissolution d'une phase minérale, la soude agit préférentiellement sur des formes adsorbées. Cette particularité est parfois ignorée des auteurs qui parlent indifféremment du phosphore lié au fer (Moreau, 1997). En théorie, l'alcalinité due à la soude peut favoriser la précipitation de goethite et provoquer ainsi une légère dissolution de strengite. C'est ce qu'illustre la figure 3.2 de la page 44. Cependant, dans la pratique, les teneurs en phosphates de la solution indiquent généralement un état de sursaturation par rapport aux phosphates de fer.

Dans ces conditions, il est clair que la soude affecte peu les phases minérales de phosphates de fer ou d'aluminium. Ces dernières peuvent être totalement omises dans le protocole d'extraction.

Extraction spécifique du phosphore lié à l'aluminium

Pour s'assurer que la soude agit de façon sélective sur le phosphore « lié au fer », certains auteurs quantifient au préalable, le phosphore « *lié à l'aluminium* ». La définition de cette fraction est aussi équivoque. Dans les sols, en effet, la part de l'aluminium intégrée aux minéraux argileux de néoformation est très importante et généralement les oxydes insolubles sont rares (Duchaufour, 1995), mis à part les

cas des andosols et des sols ferrallitiques. Mais, rares sont les auteurs qui semblent comptabiliser le phosphore adsorbé aux argiles dans la fraction dite « liée à l'aluminium ».

L'extractant couramment employé est le fluorure d'ammonium (NH_4F). Cette méthode figure déjà dans le protocole de Chang et Jackson (1957). Elle se fonde sur une observation de Fife (1959) selon laquelle les ions fluorures ne complexent pas de façon notable le fer en deçà d'un pH 8. La libération des phosphates liés à l'aluminium, par NH_4F , est généralement attribuée au mécanisme de complexation de Al par les ions fluorures. L'aluminium est ainsi solubilisé sous la forme AlF_6^{3+} où le fluor remplace l'oxygène dans la sphère de coordination octaédrique de l'aluminium. Ce mécanisme suppose donc une destruction des oxy-hydroxydes d'aluminium, voire des minéraux très alumineux. Ils affectent donc le phosphore adsorbé sur ces derniers, mais aussi le phosphore de minéraux tels que la variscite.

Si l'efficacité du fluorure d'ammonium à l'égard du phosphore adsorbé sur les oxy(-hydro)xydes d'aluminium est acquise, il y a plusieurs raisons de mettre en cause sa spécificité :

- Dans la mesure où les ions fluorures sont réactifs à l'égard de l'aluminium, ils provoquent probablement une dissolution des argiles et une libération des phosphates adsorbés en bordure de feuillets. Rarement il est explicitement tenu compte des formes adsorbées sur l'argile dans le phosphore « lié à l'aluminium ».
- Cet extractant, souvent employé en début de procédure est une solution de force ionique élevée. Les ions fluorures de par leur taille et leur charge sont susceptibles de se substituer à des anions engagés dans des complexes de sphère externe dont les groupements phosphates. Ce phénomène semble avoir été observé par Williams *et al.* (1971).
- Enfin, au cours de cette extraction, le pH est généralement ajusté à 8,2 par adjonction de NH_4OH . Cette valeur légèrement alcaline favorise évidemment la libération du phosphore adsorbé sur les oxy(-hydro)xydes de fer. Lorsque ces derniers sont en quantité importante, la fraction liée à l'aluminium est surestimée.

Des approches plus récentes mettent à profit l'adsorption compétitive de molécules organiques sur les oxy(-hydro)xydes d'aluminium, telle que l'évoque le paragraphe 2.3, page 23. Ainsi, Lan *et al.* (1995) ont recours à des ligands organiques (citrate, malate, oxalate etc.). En fait, ces ligands favorisent aussi une *complexolyse*¹ des oxy(-hydro)xydes d'aluminium. En effet, en fonction de l'affinité de chaque ligand pour l'aluminium, Lan *et al.* ont pu observer une relation linéaire entre la libération d'aluminium et celle de phosphore. Ce résultat est obtenu dans l'horizon spodique de spodosols de Floride, formation riche en oxy(-hydro)xydes d'aluminium. Cependant, dans un sol plus riche en fer, de tels ligands organiques s'avère-

1. La « complexolyse » désigne généralement un phénomène naturel des sols acides : les agents organiques complexants solubilisent (par complexation) les ions Fe^{3+} ou Al^{3+} intégrés dans les feuillets cristallins (Duchaufour, 1995).

raient peu sélectifs. Le paragraphe 2.3 rappelle, en effet, l'affinité de ligands tel que l'oxalate ou le citrate pour les oxy(-hydro)xydes de fer.

Extraction spécifique du phosphore lié au fer

En fait, l'emploi de ligands organiques était déjà préconisé par Chang et Jackson (1957); Williams *et al.* (1971) pour estimer la part du phosphore associé au fer. Ces derniers emploient justement le citrate-bicarbonate (CB) ou le citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) pour estimer respectivement, la quantité de phosphates adsorbés sur les oxy-hydroxydes de fer et la totalité du phosphore lié au fer (y compris les oxydes de fer bien cristallisés). Dans ces travaux déjà anciens, la distinction entre le phosphore adsorbé sur les oxy(-hydro)xydes de fer et celui des phosphates ferriques est plus explicite que pour certains protocoles récents

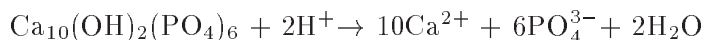
L'action du citrate comme complexant organique du fer et de l'aluminium a déjà été évoquée précédemment. Le bicarbonate a pour vocation de tamponner le pH lorsque la réaction se produit, car la complexation s'accompagne d'une acidification du milieu. Le dithionite agit, quant à lui, comme un réducteur très puissant qui, faisant passer le fer à l'état Fe^{2+} , provoque la dissolution des oxydes de fer. En fait, le réactif CBD est généralement considéré comme un moyen d'accéder au phosphore inclus dans les oxydes de fer bien cristallisés. En revanche, l'efficacité de ce réactif à l'égard des phosphates de fer est rarement évoquée.

Dans une étude relative aux métaux traces des oxydes de fer, Trolard *et al.* (1995) montrent que le citrate bicarbonate affecte essentiellement les oxy(-hydro)xydes de fer crypto-cristallins. En revanche, ils constatent que le citrate-dithionite-bicarbonate permet la dissolution des formes bien cristallisées. L'originalité de leur approche est d'étudier la cinétique de libération du fer et des métaux associés. Ils montrent alors que, pour certains échantillons (riches en goethite), la dissolution des oxy(-hydro)xydes de fer n'est pas complète après 500 heures de réaction. Or, dans les protocoles relatifs aux formes du phosphore, les durées de réaction excèdent rarement 24 heures.

Certains auteurs préconisent l'emploi de chélatants organiques pour extraire de manière plus spécifique le phosphore adsorbé sur les oxy(-hydro)xydes de fer. Ainsi Golterman et De Groot (1994) ont recours au Na-DTA (diammine tétra-acétate de sodium).

Le phosphore lié au calcium

Le principe unanimement retenu pour libérer le phosphore lié au calcium est celui d'une attaque acide. En effet, le phosphate de calcium dans les sols est essentiellement présent sous forme d'apatite (au point qu'il est parfois désigné comme le phosphore apatitique). Le chapitre 3 a permis de rappeler que cette forme de phosphore était solubilisée en milieu acide selon la réaction suivante :



Selon les auteurs, l'acide employé est alors l'acide sulfurique (Chang et Jackson, 1957) ou l'acide chlorhydrique (Tiessen *et al.*, 1984; Nair *et al.*, 1995; Agbenin et Tiessen, 1995).

On notera toutefois l'approche originale de Ruiz *et al.* (1997) qui parviennent à extraire « le phosphore labile de phosphates de calcium pédogénétique » en recourant à des chélatants organiques (EDTA).

Le phosphore organique

Plusieurs protocoles prévoient la détermination, pour chacune des étapes précédentes, du phosphore réactif au molybdène et du phosphore total de la solution. Le phosphore total est généralement déterminé sur une aliquote de la solution après digestion acide (Hedley *et al.*, 1982; Tiessen *et al.*, 1984; Agbenin et Tiessen, 1995). Le phosphore réactif de la solution est alors attribué au phosphore inorganique libéré par l'extractant. La différence entre le phosphore total et le phosphore inorganique est attribuée à une fraction de phosphore organique extraite par le même réactif.

Les formes du phosphore organique ainsi extrait sont rarement discutées. Compte tenu des protocoles d'analyse, il doit s'agir de phosphore entrant dans la composition de molécules organiques solubles, libérées par l'extractant employé. Ces molécules peuvent être adsorbées sur les mêmes surfaces que le phosphore (oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium). Mais rien n'indique qu'elles ne proviennent pas de macromolécules insolubles (acides humiques) partiellement hydrolysées en présence de l'extractant employé. Ivanoff *et al.* (1998) montrent d'ailleurs que certaines molécules organiques solubles comportant du phosphore sont hydrolysées lors de l'emploi d'extractants classiques tel que la soude ou le fluorure d'ammonium.

Les molécules solubles ne constituent pas la totalité de la matière organique dans un sol et moins encore dans une boue². Certains protocoles comportent une étape destinée à hydrolyser la totalité de la matière organique de l'échantillon. Généralement, ce résultat est obtenu par une oxydation poussée. L'oxydant employé est souvent le peroxyde d'hydrogène (Moreau, 1997; Shand *et al.*, 1994).

Le protocole utilisé

Après ce regard critique sur les extractions séquentielles, le choix d'un tel protocole est difficile à justifier. Pourtant, nous avons jugé préférable de rapporter dans ce mémoire les résultats de quelques expériences de ce type réalisées sur les boues au début de nos expérimentations. En effet, comme l'évoque l'introduction du paragraphe 6.3.1, ce mode de caractérisation s'est généralisé. Les résultats obtenus sur les boues pourront ainsi être utilisés à des fins de comparaison avec d'autres données. En outre, si l'on tient compte des limites de la méthode, le fractionnement

2. Très schématiquement, l'objectif des installations d'épuration est précisément de transformer la pollution organique soluble de l'eau en une fraction particulaire qui peut alors être éliminée par clarification.

obtenu lors de l'extraction séquentielle complété par d'autres investigations, peut fournir des renseignements utiles.

Les échantillons utilisés pour cette analyse sont les boues prélevées à SAINT BRIEUC et THIVERVAL-GRIGNON prélevées en juillet 1997 (échantillons SBp697, SBs697, THc697 et THn697 du tableau 4.1 de la page 84). Dans le cas des boues pâteuses, aucun séchage n'a précédé la procédure d'extraction. En effet, le séchage est de nature à provoquer la précipitation de minéraux phosphorés et peut affecter la nature des liaisons des ions adsorbés. D'ailleurs les résultats rapportés dans la partie III montrent des différences entre les boues sèches et les boues pâteuses prélevées à SAINT BRIEUC.

Le protocole d'extraction a été choisi de façon à permettre des comparaisons avec les résultats obtenus dans des travaux parallèles réalisés au laboratoire d'écobiologie de Rennes. Il s'inspire des travaux de Moreau (1997). La succession des extractants employés est synthétisée à la figure 6.1.

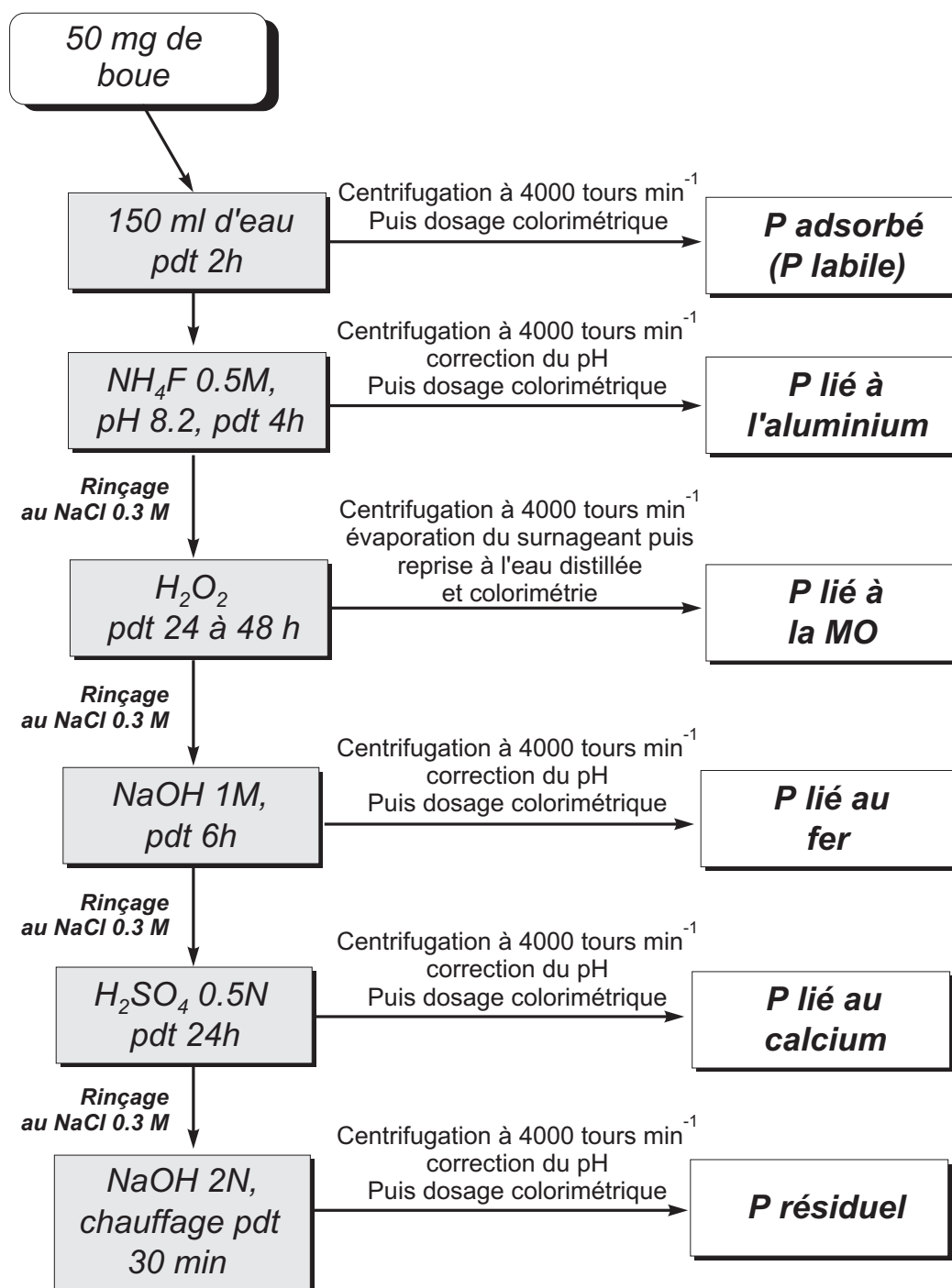


Figure 6.1 – Protocole d'extraction utilisé pour déterminer les principales formes du phosphore dans les boues (Moreau, 1997).

Détermination expérimentale de la mobilité et de la bio-disponibilité des boues

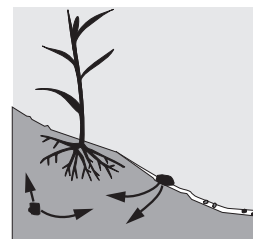
CERTAINES EXPÉRIMENTATIONS décrites ici, relèvent en partie de la spéciation des boues. Elles sont présentées dans ce chapitre car elles ont trait à des aspects plus dynamiques : désorption, dissolution. Le chapitre 3 a permis de rappeler que ces aspects et la bio-disponibilité du phosphore sont étroitement liés.

7.1 Réalisation d'isothermes de désorption

Comme l'évoque le paragraphe 3.4.1, la nutrition de plantes en phosphore nécessite un renouvellement permanent des concentrations de la solution afin de compenser le prélèvement par les racines et le cas échéant les mycorhizes. Aussi la cinétique de la libération du phosphore dans la solution du sol est un facteur déterminant de la fertilisation. Pour cette raison, la quantité de phosphore libérée par des boues mises en solution ainsi que la cinétique de cette libération ont été quantifiées. Nous avons réalisé, à cette fin, des « *isothermes de libération* » du phosphore des boues lors d'une mise en solution. Celles-ci peuvent refléter l'importance de phénomènes de dissolution et/ou de désorption. On verra par la suite, que pour la plupart des boues, les concentrations en phosphore dans la solution semblent contrôlées par des phénomènes de désorption. C'est la raison pour laquelle le terme « *d'isotherme de désorption* » sera plus souvent employé.

Ces essais ont été réalisés avec les boues de SAINT BRIEUC et de THIVERVAL-GRIGNON, prélevées en Juillet 1998 (échantillons SBp798, SBs798, THc798 et THn798 du tableau 4.1) ainsi qu'avec les boues de LAON codées LA1398. Enfin, une expérience complémentaire a été réalisée à l'aide du sol de la parcelle expérimentale.

Le principe de l'expérimentation est de mélanger des quantités variables de boue (0,01 à 0,4 g) avec 40 ml d'une solution de NaCl 0,01 M. Le mélange est assuré par



lente agitation rotative (30 à 60 tours par minute), durant une durée supérieure à 4 heures, à température ambiante (20 C.). La séparation de la fraction « soluble » est alors réalisée par filtration à 0,2 μm sur filtre SartoriusTM en acétate de cellulose. Les concentrations en orthophosphates dissous sont mesurées par colorimétrie selon la méthode de Murphy et Riley (1962).

Pour faciliter l'interprétation des résultats, des mesures complémentaires ont été réalisées sur le filtrat :

- Le pH a été contrôlé.
- Les concentrations en cations ont été mesurées par électrophorèse capillaire.
- La concentration en carbone organique a été mesurée au COT-mètre (SHI-MADZU TOC 5000).
- La teneur en fer ferreux dissous a été mesurée par colorimétrie, selon la méthode de Jaffrezic (1997); Bourrié *et al.* (1999) qui utilise le ligand DPKBH (di-2-pyridyl-cétone-benzoylhydrazine).

Par ailleurs, afin de juger de la cinétique de libération du phosphore des boues, des essais complémentaires ont été réalisés avec une teneur en boue constante mais des durées de mélange croissantes entre 5 min et 4 heures. Pour ces expérimentations, la concentration de boue mise en suspension dans la solution diffèrait selon le produit. Elle était choisie d'après les résultats des premières désorptions pour garantir une gamme de concentration suffisante dans la solution.

L'effet de l'alcalinité du milieu a été testée grâce à des isothermes complémentaires réalisées dans une solution de NaHCO_3 0,5 M à pH 8,5. Cette concentration de NaHCO_3 correspond à la valeur choisie par Olsen *et al.* (1954) pour estimer le phosphore assimilable. Ainsi, le point de la courbe de désorption correspondant à une concentration de boue sèche de 20 g l^{-1} a permis de déterminer « le phosphore Olsen » pour chaque échantillon.

De même, pour juger de l'effet de la force ionique de la solution, des essais de désorption ont été réalisés avec une concentration en boue constante et des concentrations en NaCl croissantes comprises entre 0,01 et 0,5 M. Pour ces essais, les teneurs en boues dans la solution ont été choisies de la même façon que pour les essais de cinétique de désorption.

7.2 Etude de la cinétique de dilution isotopique du ^{32}P

Précédemment, l'étude de la cinétique de dilution isotopique a été présentée comme une méthode d'estimation du statut des réserves phosphatées d'un sol. Cette technique a ici été appliquée pour juger de la valeur fertilisante des boues mais aussi comme un mode d'investigation des échanges de phosphore entre le produit et une solution, en fonction des conditions du milieu.

7.2.1 Les produits testés

La cinétique de dilution isotopique de ^{32}P a été étudiée pour l'ensemble des boues du tableau 4.1, mis à part l'échantillon nommé « SBs 297 ». En outre certains échantillons ont fait l'objet d'expérimentations avant et après séchage. On verra au chapitre 8 que quatre échantillons de boues ayant séjourné sur le champ ont aussi été soumis à ce type d'analyse. Plusieurs répétitions de l'expérience ont par ailleurs été faites avec des échantillons du sol de la parcelle expérimentale et des mélanges sol/boues ont été testés. Enfin, on verra au chapitre 8 que des analyses ont aussi été effectuées sur des échantillons de sédiment récupéré dans les eaux de ruissellement, lors de simulations de pluies.

7.2.2 Rappel du principe expérimental

Le protocole employé lors de l'étude de la dilution isotopique est présenté à la figure 7.1. Il consiste à agiter un mélange d'échantillon dans un volume donné d'eau désionisée. Dans le cas des sols, la quantité d'échantillon est de 10 g et la quantité d'eau désionisée 99 ml (l'injection du phosphore radioactif nécessite par la suite un apport 1 ml). Dans le cas des boues, une concentration de matière sèche de 100 g l^{-1} est trop élevée. On verra au paragraphe 7.2.3 que des boues pâteuses ont été utilisées. Employées avec de telles concentrations, elles rendent toute filtration impossible. Les ratios solide/solution ont donc été adaptés à chaque produit. Le calcul de la décroissance de la dilution de radioactivité par unité de masse d'échantillon a naturellement été corrigé en conséquence.

La solution est ensuite mélangée par lente agitation rotative pendant 17 heures. A l'issue de cette durée de mélange, la concentration de phosphore dans la solution est supposée avoir atteint un état stationnaire. Les concentrations en phosphore dans la solution sont en équilibre avec le phosphore adsorbé ou minéral de l'échantillon. Au temps $t = 0$, 1 ml d'une solution contenant une quantité de radioactivité d'environ 1 MBq est ajouté au mélange¹. La radioactivité est apportée sous forme d'ions $^{32}\text{PO}_4\text{H}^{2-}$, sans entraîneur. Notons que la demi vie du ^{32}P est de 14,28 jours. Une quantité de 1 MBq correspond donc environ à $1,8 \cdot 10^{12}$ atomes, soit $2,9 \cdot 10^{-12}$ moles. On verra que les teneurs dans la solution sont de l'ordre de grandeur de la dizaine de μM . L'injection de phosphore radioactif ne modifie donc pas significativement les concentrations du mélange.

Le mélange est agité à $200\text{ tours min}^{-1}$ environ, au moment de l'injection. On considère que la diffusion du phosphore radioactif dans l'ensemble de la solution est quasi immédiate. En outre, après 17 heures de mélange, la fraction solide est répartie de façon homogène dans la solution. La cinétique de dilution isotopique n'est donc en aucun cas limitée par la diffusion du phosphore de la solution vers le

1. Après l'injection, toutes les manipulations doivent être réalisées avec les précautions d'usage, lors de l'emploi de radioéléments en laboratoire. La désintégration du ^{32}P s'accompagne en effet d'un rayonnement β « dur ». La Limite Annuelle d'Incorporation pour cet élément est fixée, en France, à 10 MBq.

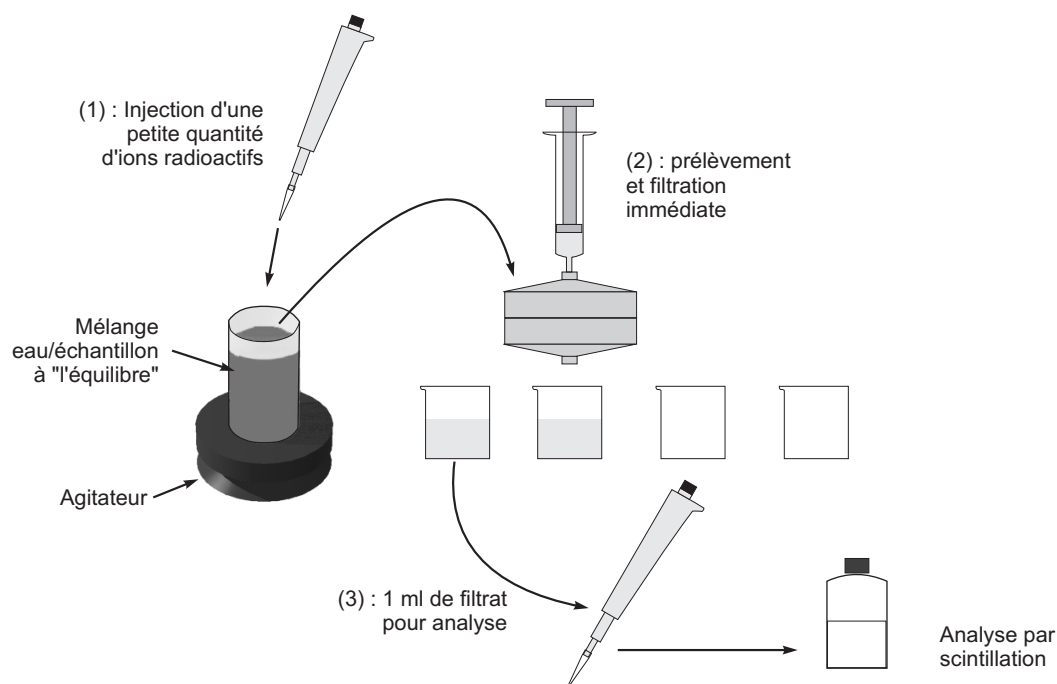


Figure 7.1 – Schéma de principe d'une expérience de dilution isotopique de ^{32}P dans un mélange sol/eau, d'après Fardeau (1981).

solide.

Des prélèvements d'environ 8 ml sont alors régulièrement réalisés à l'aide d'une seringue médicale. Les temps de prélèvement choisis s'échelonnent généralement comme suit : 1 min, 4 min, 10 min et 40 min. La solution prélevée est alors immédiatement filtrée à $0,2\ \mu\text{m}$. Un volume de filtrat de 1 ml est alors ajouté à 5 ml de liquide scintillant et les échantillons sont envoyés en comptage par scintillation (cette dernière opération est généralement dupliquée, pour une meilleure mesure de la radioactivité). En fin d'opération, un volume suffisant du mélange sol/boues est aussi filtré à $0,2\ \mu\text{m}$, en vue d'une mesure du phosphore total dissous, par colorimétrie. L'expression des résultats de ces expérimentations sera abordée au chapitre 10.

7.2.3 Utilisation de la cinétique d'échange isotopique comme mode d'investigation du devenir du phosphore des boues

Le protocole de Fardeau (1981); Fardeau *et al.* (1985, 1988, 1991); Fardeau et Frossard (1992) préconisent un séchage préalable des échantillons de sols. Cette précaution permet une pesée assez précise de la quantité d'échantillon et garantit la reproductibilité des résultats. Dans le cas de sols fréquemment séchés à la surface des champs, un séchage à l'air n'entraîne pas d'artéfacts. Cependant dans le

cas des boues pâteuses, prélevées en sortie de centrifugation, la teneur en eau est comprise entre 0,65 et 0,83 L kg⁻¹. Dans ces conditions, le séchage peut favoriser la précipitation de phases minérales du phosphore et modifier le statut des réserves phosphorées de l'échantillon. Pour évaluer l'effet du séchage, les boues pâteuses ont fait l'objet d'essais de dilution isotopique avant séchage². Les échantillons concernés par cette expérimentation complémentaire sont les boues de SAINT BRIEUC et THIVERVAL-GRIGNON codées SBp697, THc697, THn697, SBp798, THc798 et THn798 dans le tableau 4.1.

Par ailleurs, pour étudier le transfert rapide du phosphore de la boue vers le sol, des expérimentations ont été réalisées à partir d'échantillons mixtes de boue et de sol. Ces essais concernent les boues de SAINT BRIEUC et THIVERVAL-GRIGNON prélevées en Juillet 1998 (SBs798, SBp798, THc798 et THn798). Ces essais ont aussi été réalisés à l'aide de boues non séchées. Ils sont ainsi représentatifs des échanges susceptibles de se produire lors du mélange de la boue au sol, au moment de l'épandage. Les mélanges ont été calculés de façon à reproduire, dans tous les cas, les mêmes ratios de matière sèche entre le sol et la boue. Deux dosages ont été testés pour chaque échantillon: 0,5 g de boues pour 9,5 g de sol et 1 g de boue pour 9 g de sol (ces masses sont ici exprimées en poids de matière sèche).

Enfin, une expérience particulière a été réalisée afin d'évaluer l'effet de conditions réductrices sur les échanges de phosphore entre la boue et la solution. En effet, le paragraphe 3.3.6 a permis de rappeler que l'apparition de conditions réductrices dans un sol pouvait favoriser la libération de phosphore sous forme soluble (Willett, 1989; De Datta *et al.*, 1989; Ponnamperna, 1985). Naturellement, les boues ne sont pas épandues sur des sols hydromorphes réducteurs. Cependant, elles forment des agrégats très riches en matière organique. Ceux-ci favorisent une activité microbienne très intense et dans le cas d'agrégats enfouis (milieu relativement confiné) l'apparition de conditions réductrices est alors possible à l'échelle de micro-sites (de l'ordre du cm³).

Cette expérimentation a été menée à l'aide des boues SBs798, SBp798, THc798 et THn798 ainsi que d'un échantillon de sol. Le principe de l'expérimentation est présenté à la figure 7.2. Afin de ne pas modifier artificiellement les caractéristiques des boues par un réactif chimique, les conditions réductrices ont été obtenues en favorisant l'activité biologique anaérobie. Pour cela, le mélange entre l'eau désionisée et les échantillons a été réalisé près de cinq jours avant l'expérimentation et l'ensemble a été maintenu à l'abri de l'air dans une fiole à vide sous azote. En outre, l'eau utilisée a fait l'objet d'un dégazage intense à la cuve à ultrasons, avant mélange. Durant la période de cinq jours qui a précédé la mesure de la cinétique de

2. Les résultats seront toutefois exprimés par rapport à la matière sèche par souci d'homogénéité dans la présentation.

dilution isotopique, une légère surpression en azote était maintenue dans la fiole à vide de façon à empêcher l'entrée d'air dans la fiole.

Lors de l'expérimentation, l'injection du ^{32}P est réalisée par une petite ouverture pratiquée dans le bouchon, immédiatement rebouchée ensuite. Pendant cette opération, la pression en azote est augmentée dans la fiole, de façon à provoquer un flux important qui prévient toute entrée d'air par le bouchon³. Un tuyau flexible permet le prélèvement d'échantillons sans mise en contact du mélange avec l'air. Après la filtration immédiate, l'échantillon peut être exposé à l'air, même si du fer ferreux en solution s'oxyde en Fe^{3+} et provoque une précipitation de phosphate de fer, la radioactivité demeure dans la solution. Il convient simplement de s'assurer de l'homogénéité de filtrat, lors du prélèvement pour analyse en scintillation. Lors de l'ultime filtration destinée à l'analyse de la concentration de phosphore dissous, l'ajout du réactif céruléo-molybdique doit être réalisé immédiatement après filtration. La complexation du phosphore par le réactif doit en effet précéder une éventuelle oxydation du fer. Ces manipulations ont été accompagnées de mesures

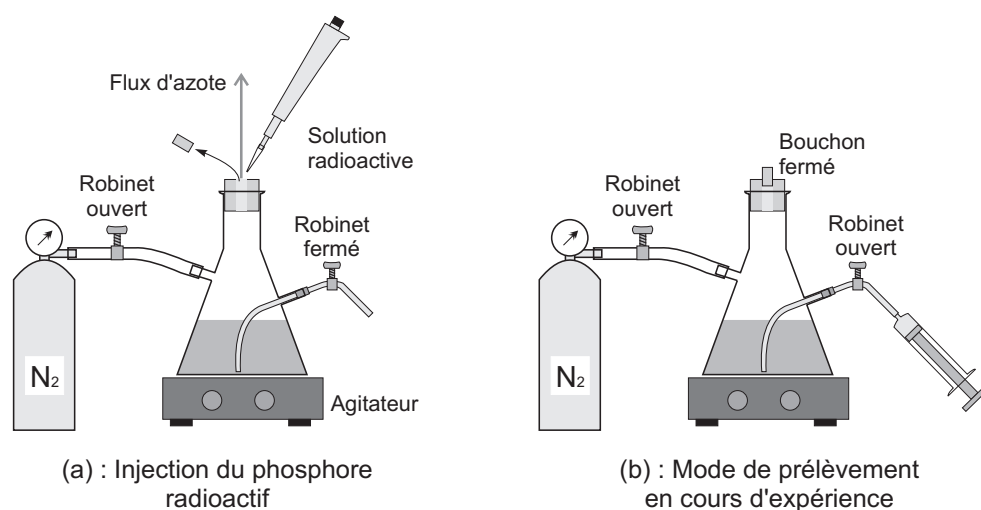


Figure 7.2 – Dispositif utilisé afin de réaliser une expérience de dilution isotopique de ^{32}P dans un mélange sol/eau ou boue/eau, maintenu à l'abri de l'air afin de conserver des conditions réductrices.

du potentiel d'oxydoréduction. La cellule de mesure était composée d'une électrode au calomel et d'une électrode de référence au platine. La différence de potentiel mesuré au voltmètre doit alors être rapporté à l'électrode normale à l'hydrogène suivant la formule de correction de Criaud et Fouillac (1986).

3. Lors de cette opération délicate, il convient d'être particulièrement attentif à éviter toute projection de la solution radioactive introduite « à contre courant ». La radioactivité de celle-ci est de 1 MBq ml^{-1} .

7.3 Essais de cultures en vases de végétation

L'étude de la cinétique de dilution isotopique du ^{32}P est une forme d'investigation de phénomènes strictement physico-chimiques (adsorption/désorption et précipitation/dissolution). Ce type d'expérimentation ne permet pas de rendre compte des phénomènes biologiques qui entrent en jeu dans la libération du phosphore du sol et l'absorption par les plantes (cf. § 3.4.1). A ce titre, les expérimentations décrites jusqu'à présent permettent de qualifier le caractère assimilable du phosphore des boues plutôt que sa bio-disponibilité. Pour compléter cette approche une étude de la bio-disponibilité du phosphore des boues a été réalisée par un test de croissance végétale en vases de végétation. Ces essais ont été conçus de façon à mettre en évidence les éventuelles conséquences de la mycorhization des plantes sur le prélèvement du phosphore des boues.

7.3.1 Les boues testées

Les boues utilisées pour ce test ont été prélevées à SAINT BRIEUC et THIVERVAL-GRIGNON en Juillet 1998 : ce sont les échantillons SBs798, SBp798, THc798 et THn798 du tableau 4.1. Les boues sèches Ss798 se présentent sous forme de granulés de taille supérieure à 3 mm environ (cf. § 4.1). Elles sont en effet tamisées avant d'être admises en silo de stockage. Nous verrons au chapitre 10 que ce conditionnement influence la libération du phosphore en solution. Pour cette raison, il a semblé nécessaire d'en vérifier les conséquences sur la bio-disponibilité du phosphore des boues. Pour cela, deux types d'échantillons ont été employés en ce qui concerne la boue SBs798. Les premiers ont été prélevés en sortie de tamisage. Ils sont composés de granulés uniquement et seront codés SBs798_{grains}. Ils seront comparés à des prélèvements réalisés en amont du tamisage, dans une vis de convoyage des boues sèches. Ce deuxième type d'échantillon est constitué d'un mélange de granulés et de fines (granulométrie de limons et d'argiles). Il sera codé SBs798_{fines}.

Les boues ont été mélangées à de l'attapulгите⁴ de Géorgie calcinée (Oil-Dri US-SPECIAL, souvent désignée comme Terragreen, CHICAGO, USA) employée comme substrat de culture. La composition de ces dernières est détaillée en annexe A. La concentration en phosphore de l'attapulгите est de 0,5 % P. Deux dosages ont été testés. Les doses apportées ont été calculées pour que les quantités de phosphore apportées par les différentes boues soient identiques :

- Des doses respectives de 50 g et 100 g de boues pour 800 g de matière sèche ont été choisies dans le cas de l'échantillon SBp798 (le plus riche en phosphore). Les apports correspondant de phosphore ont été estimés à 0,53 et 1,06 g kg⁻¹.
- Les autres dosages ont donc été calculés pour respecter ces valeurs.

Toutefois, afin d'éviter le stockage de quantités trop importantes de boues (qui n'auraient pu être maintenues à basse température), cette expérimentation a été

4. L'attapulгите comme la sépiolite sont des argiles magnésiennes fibreuses fréquemment néoformées dans les milieux confinés tels les lacs ou lagunes (Trauth, 1977; Foucault et Raoult, 1988).

réalisée juste après le prélèvement. Les teneurs en phosphore n'avaient pu être vérifiées au moment du dosage. Pour cette raison, les calculs ont été établis sur la base des concentrations des boues prélevées en juin 1997. Le tableau 7.1 résume le calcul et les doses de phosphore effectivement apportées.

Tableau 7.1 – Calcul des apports de boues par pots.

Echantillon	Étapes du calcul		Dose 1	Dose 2
SBp798	Quantité d'attapulgite	\ g	800.0	800.0
	Quantité de boue	\ g	50.0	100.0
	Matière sèche correspondante	\ g	11.9	23.9
	Apport estimé de phosphore	\ g	0.43	0.85
	Apport effectif de matières sèches	\ g	8.6	17.1
	Apport effectif de phosphore	\ g kg ⁻¹	0.32	0.63
SBs798 _{grains} et	Apport de matières sèches escompté	\ g	13.5	27.0
	Quantité de boue apportée	\ g	14.3	28.6
SBs798 _{fin}	Quantité d'attapulgite	\ g	835.7	871.4
	Apport effectif de matières sèches	\ g	13.8	27.6
	Apport effectif de phosphore	\ g kg ⁻¹	0.44	0.84
THc798	Apport de matières sèches escompté	\ g	24.4	48.8
	Quantité de boue apportée	\ g	83.8	167.5
	Quantité d'attapulgite	\ g	766.2	732.5
	Apport effectif de matières sèches	\ g	23.4	46.7
	Apport effectif de phosphore	\ g kg ⁻¹	0.49	1.00
THc798	Apport de matières sèches escompté	\ g	29.0	58.0
	Quantité de boue apportée	\ g	87.9	175.9
	Quantité d'attapulgite	\ g	762.1	724.1
	Apport effectif de matières sèches	\ g	12.6	25.2
	Apport effectif de phosphore	\ g kg ⁻¹	0.43	0.89

7.3.2 Plantes et mycorhizes

La plante choisie pour cet essai était du poireau (*Allium Porpum L.*). Elle permettait une inoculation facile par des mycorhizes. En outre le poireau n'est pas réputé calcifuge, ce qui permettait de réaliser des essais à l'aide de boues chaulées.

Le champignon mycorhizien *Glomus intraradices* a été choisi en raison de sa propension à former d'abondantes vésicules internes qui s'avèrent des propagules au pouvoir infectant élevé (Duvert *et al.*, 1990). L'*inoculum* est conservé dans des racines séchées de poireaux cultivés sur de l'argile calcinée (Plenchette, 1982). Ces racines ont fait l'objet d'une désinfection de surface par traitement aux ultrasons durant 10 min dans une solution contenant 2 % de chloramine et 10 % de mercryl. L'isolat est déposé à l'*herbarium* du département de l'agriculture d'OTTAWA

(DAOM 181602).

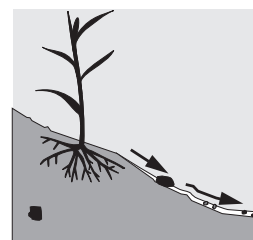
Pour chaque boue et chaque dosage, cinq pots avec *inoculum* et cinq pots sans mycorhizes ont été préparés. De même cinq témoins non mycorhizés et cinq témoins mycorhizés ont été préparés. L'inoculation est réalisée au moment du remplissage du pot, en ajoutant environ 1 g de racines infectées séchées et découpées (brin de 3 à 5 mm) à l'attapulгите. Chaque pot a reçu un plan de poireau de quinze jours. Les pots ont été placés en serre dans un environnement contrôlé à 22-24°C le jour et 20-22°C la nuit, avec une humidité relative de 70%, en lumière naturelle. Ils ont été distribués au hasard. Chaque pot a reçu un volume hebdomadaire de 10 ml de solution de Long Ashton sans phosphore (Hewitt, 1966).

7.3.3 Analyses

Après 10 semaines, les plantes ont été récoltées. Les poids secs des tiges et des racines ont été mesurés séparément (après séchage pendant 48 heures à 65°C). On verra au chapitre 10 que les poids secs des végétaux obtenus sur chaque pot étaient insuffisants pour permettre une mesure de la concentration en phosphore pour chaque plant. Par conséquent, les concentrations ont été calculées sur un échantillon moyen représentatif des cinq répétitions réalisées dans chaque condition. Pour cela, les tiges et les racines ont été broyées. Elles ont ensuite été calcinées au four à moufle pendant une journée à 500°C. Puis les cendres ont été reprises dans environ 2 ml d'une solution de HCl et l'ensemble a été évaporé à sec au bain de sable. Après évaporation, les cendres sont reprises dans une solution de 10 ml de HNO₃ 0,1 N et chauffées avant dilution de l'ensemble dans 100 ml. La solution obtenue a fait l'objet d'un dosage colorimétrique (John, 1970). Enfin, quelques racines ont été prélevées sur les poireaux cultivés en présence de mycorhizes. Elles ont fait l'objet d'une coloration ce qui permet de dénombrer les vésicules de mycorhizes sous microscope. Le taux de mycorhization a ainsi pu être déterminé.

Étude de la mobilité du phosphore au champ

CERTAINES INVESTIGATIONS relatives au risque de transfert du phosphore par le biais de l'érosion se fondent sur le résultat de simulations de pluie sur des sols reconstitués (Koro *et al.*, 1995). Pour éviter une perturbation physique du sol, des expérimentations *in situ* ont été préférées. En contrepartie, le nombre de situations testées (pente, sol, etc.) est limité.



8.1 Suivi des pertes en phosphore par ruissellement naturel

8.1.1 Principe de l'expérience

La première investigation réalisée au champ avait pour objet le suivi des caractéristiques des eaux de ruissellement provoquées par les pluies naturelles, durant une année. Plusieurs types de boues ont été testées. Or, il aurait été difficile de gérer dans le cadre d'une thèse, le suivi de plusieurs parcelles, chacune comportant une seule boue. En outre, la comparaison des conséquences de l'épandage des différents types de boues aurait été délicate en raison des inévitables hétérogénéités entre les différentes parcelles (pente, caractéristiques physiques ou chimiques des sols). Pour cette raison, un dispositif plus réduit permettant le suivi de surfaces comportant différentes boues sur la même parcelle a été employé. Il s'inspire des expérimentations de Planchon (1991) et de travaux relatifs à l'érosion réalisés à l'INRA (Cros-Cayot, 1996; Gascuel-Oudou *et al.*, 1996). Le schéma du dispositif utilisé est présenté à la figure 8.1. L'expérimentation consiste à suivre les caractéristiques des eaux de ruissellement interceptées au pied d'inter-rangs de maïs sur lesquels les différents types de boues ont été épandus. Les rangs de maïs sont cultivés dans le sens de la pente. La petite accumulation de sol qui se produit au moment des semis, le long du rang, persiste lors de la germination. Elle contribue, avec les pieds de maïs, à « canaliser » l'eau de ruissellement dans l'inter-rang.

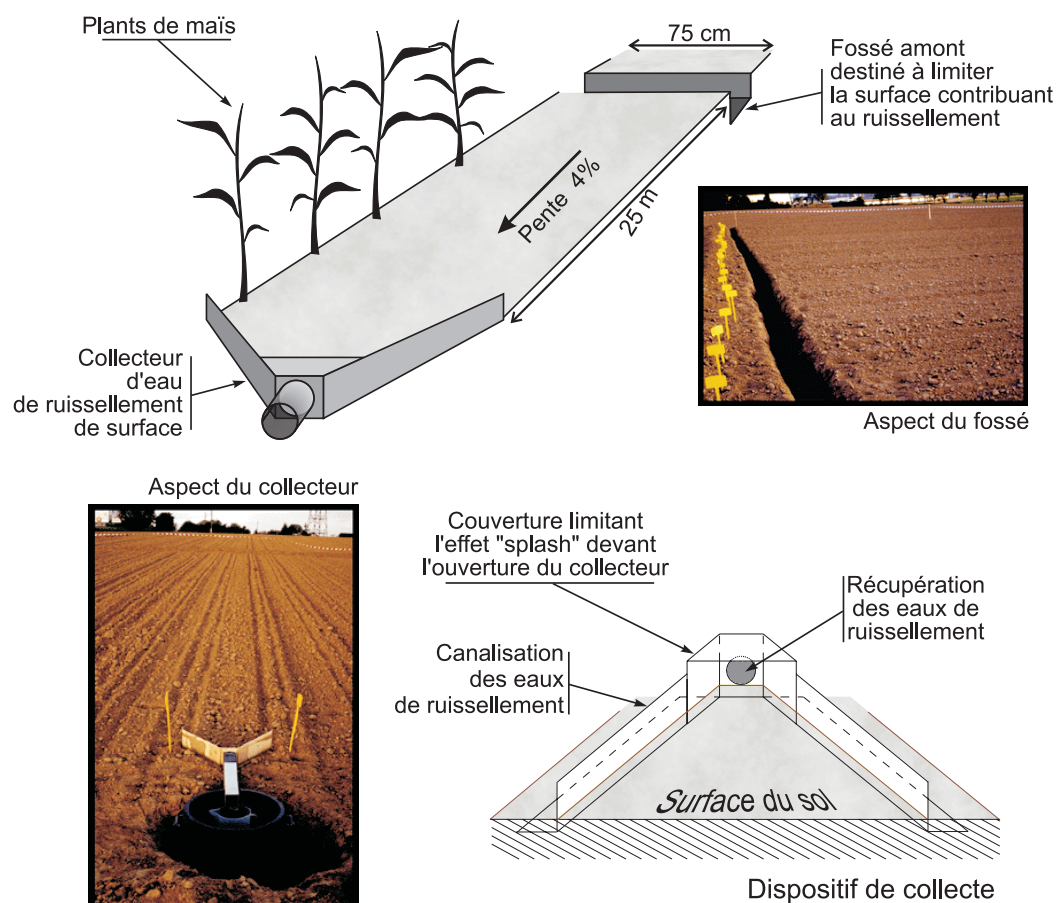


Figure 8.1 – Dispositif utilisé pour récupérer les eaux de ruissellement au champ.

8.1.2 Boues testées et dosages

Le suivi a duré une année et six mois. A l'issue de la première année, de nouveaux apports de boues ont été réalisés. Cependant, sur la parcelle restée nue le contrôle de la surface du sol s'est rapidement avéré difficile. Les mauvaises herbes (en dépit du désherbage manuel régulier), l'activité des rongeurs (lapins, musaraignes) ont rapidement perturbé le ruissellement. Aussi, ce mémoire se limitera à la présentation des résultats de la première année de suivi. Les boues épandues au début de l'expérimentation sont les boues de SAINT BRIEUC et THIVERVAL-GRIGNON prélevées en Juin 1997 (SBs697, SBp697, THn697 et THc697). Les quantités de boues épandues ont été calculées de façon à reproduire les pratiques agricoles courantes. Elles ont été calculées afin de respecter une dose limite en azote de 150 kg ha^{-1} . Ce seuil annuel est, en effet, conseillé dans le code des bonnes pratiques agricoles¹. Il est même imposé dans le cas des zones vulnérables à la pollution par les nitrates². Cependant, dans la mesure où l'épandage devait être réalisé rapidement après le

1. Arrêté ministériel du 22 novembre 1993 relatif au code des bonnes pratiques agricoles.

2. Décret n° 93-1038 du 27 Août 1993 relatif à la protection des eaux contre la pollution par les nitrates d'origine agricole.

prélèvement, l'analyse préalable de la quantité exacte d'azote n'était pas possible. Le calcul des apports de boues repose donc sur une estimation de la concentration en azote, fondée sur les caractéristiques du traitement à la station. Le détail du calcul est présenté au tableau 8.1

Tableau 8.1 – Apports de boues par inter-rang et calcul des quantités de phosphore correspondantes.

Echantillon	Elements du calcul			Apport de P		
				par inter-rang	par ha	
				/ g P	/ kg ha ⁻¹ P	/ kg ha ⁻¹ P ₂ O ₅
SBs697	Teneur estimée en N	/ % de la MS	4.5	168	90	202
	Apport de matière sèche	/ t ha ⁻¹ de MS	3.4			
	Apport de boues	/ t ha ⁻¹	3.5			
	Soit par inter-rang	/ kg	6.6			
SBp697	Teneur estimée en N	/ % de la MS	4.5	179	96	215
	Apport de matière sèche	/ t ha ⁻¹ de MS	3.5			
	Apport de boues	/ t ha ⁻¹	13.9			
	Soit par inter-rang	/ kg	26.1			
THc697	Teneur estimée en N	/ % de la MS	3.5	101	54	121
	Apport de matière sèche	/ t ha ⁻¹ de MS	4.5			
	Apport de boues	/ t ha ⁻¹	13.0			
	Soit par inter-rang	/ kg	24.4			
THn697	Teneur estimée en N	/ % de la MS	5.0	80	36	80
	Apport de matière sèche	/ t ha ⁻¹ de MS	3.0			
	Apport de boues	/ t ha ⁻¹	10.3			
	Soit par inter-rang	/ kg	19.3			

8.1.3 Modalités d'épandage et de suivi

Les semis de maïs et la mise en place des pièges ont été réalisés le 27 Mars 1997. Pour des raisons pratiques, l'épandage des boues a été reporté entre les 17 et 24 Juin. Afin d'assurer une répartition homogène sur chaque inter-rang, la boue a été répartie en tas égaux, tous les mètres, le long de chaque inter-rang. Ces tas ont été dispersés à la bêche. Les morceaux compacts de boues pâteuses ont été réduits au sarcloir. Enfin, la boue a été incorporée au sol sur une profondeur de 15 à 20 cm, à l'aide d'une binette. L'aspect du sol à chacune de ces étapes est présenté à la figure 8.2. Au total 10 inter-rangs ont été suivis : deux inter-rangs pour chaque boue et deux inter-rangs exempts de boues servant de témoins.

L'ensemble du dispositif de terrain a été suivi pendant près d'un an. Pour chaque épisode pluvieux donnant lieu à un ruissellement de surface, le volume récupéré dans le collecteur a été mesuré puis échantillonné. Pour chaque prélèvement, la mesure du pH a été effectuée au moment de l'échantillonnage. Une filtration au laboratoire a été réalisée dans les 24 heures suivant le prélèvement. Le seuil de filtration choisi est de 0,2 μ m (filtre Sartorius en acétate de cellulose). Les concentrations en orthophosphates dissous sont mesurées par colorimétrie. Les concentrations des

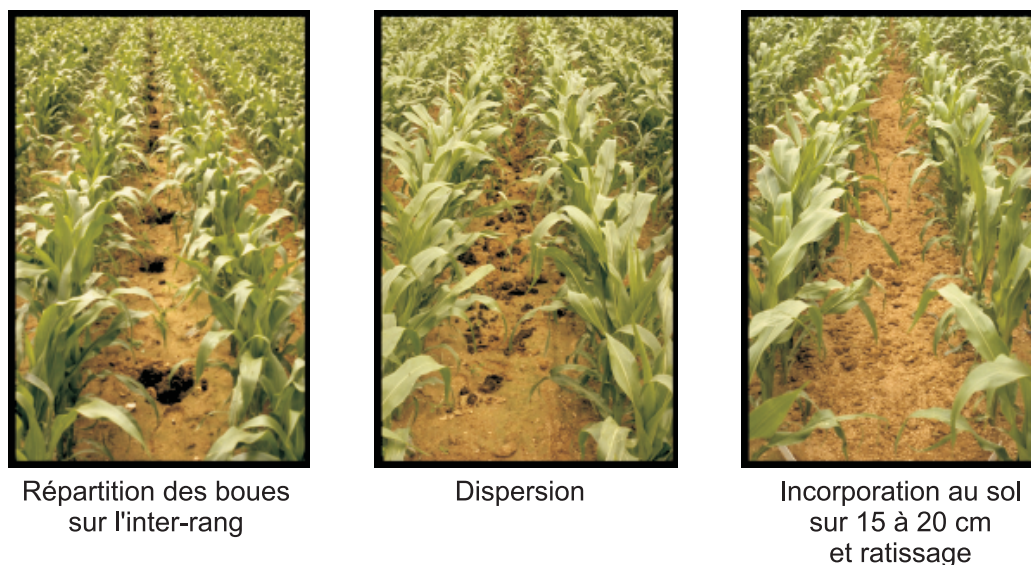


Figure 8.2 – Mode d'épandage des boues.

cations majeurs dissous (K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) ont été mesurées par électrophorèse capillaire à l'aide d'un électrolyte au métol puis d'un électrolyte au sulfate de cuivre (cf. § 5.2). Les teneurs des anions majeurs autres que le phosphate (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) sont obtenues de la même manière, à l'aide d'un tampon au bichromate de potassium. Les concentrations en carbone organique total (COT) sont mesurées à l'analyseur TOC 5000 (cf. § 5.3). La teneur en matière sèche est mesurée après évaporation sur une aliquote. Enfin, les concentrations en phosphore total sont mesurées après digestion acide d'une aliquote en présence de $K_2S_2O_8$, les valeurs retenues étant une moyenne de deux attaques au minimum (cf. § 5.1).

8.1.4 Etude de l'évolution des boues sur le terrain

Ainsi que l'évoque le paragraphe 8.1.3, le suivi de la parcelle après le second épandage de boues ne sera pas rapporté ici. Cependant, cette seconde période d'essais au champ a donné lieu à un suivi complémentaire de l'évolution des caractéristiques des boues épandues. En effet, on verra au chapitre 11 que la conservation des agrégats de boues est un des éléments déterminants de la dynamique du phosphore. Pour cette raison, nous avons cherché à déterminer l'évolution des caractéristiques chimiques des agrégats de boues à la surface du sol. A cette fin, des dépôts plus importants ont été réalisés à la surface du sol, en dehors des inter-rangs suivis. La boue a été dispersée mais n'a pas été enfouie. Ainsi, les échantillons ont pu être récupérés ultérieurement, pour analyse. Le dépôt de ces échantillons a été réalisé le 29/07/98. Ils ont été récupérés le 17/9/98. Le total des précipitation entre les deux dates atteint 96 mm. En fait, il était prévu des échantillonnages ultérieurs. Cependant, avec le temps, la minéralisation de la matière organique des échantillons estompe leur couleur noire et ceux-ci se distinguent difficilement. De plus, les agrégats se re-

couvrent de poussières (et de sédiments, lors des pluies). Dès lors, les analyses sont biaisées par la présence de sol. On ne présentera, par conséquent, que les résultats relatifs aux échantillons récupérés sur le champ le 17/9/98. Les boues initialement épandues sont celles qui ont été prélevées à SAINT BRIEUC et THIVERVAL-GRIGNON (échantillons SBs798, SBp798, TCn798 et TCc798). Les échantillons récupérés après ce séjour de deux mois sur le champ seront codés SBs998, SBp998, TCn998 et TCc998. Ils ont fait l'objet : d'une analyse élémentaire par ICPMS, d'une analyse minéralogique par diffraction des rayons X et d'une quantification de la mobilité du phosphore par l'étude de la cinétique d'échange isotopique de ^{32}P .

8.2 Suivi du ruissellement lors des simulations de pluies intenses

8.2.1 Objet de la simulation

Sur le dispositif dédié au suivi du ruissellement naturel, il était techniquement difficile de mettre en place un prélèvement automatique permanent sur les dix inter-rangs testés. Il était donc impossible de réaliser un suivi de l'évolution temporelle des caractéristiques des eaux de ruissellement au cours d'une seule pluie. Par ailleurs, durant l'année de suivi, il n'y a pas eu d'orage violent (intensité maximum sur une heure de 8,5 mm). Aussi, pour compléter les données, des simulations de pluies ont été réalisées sur la parcelle expérimentale d'étude. Elles ont permis un suivi de l'évolution des caractéristiques de l'eau de ruissellement dans des conditions de risque important de contamination des eaux (pluie intense).

Les résultats de cette simulation ont fait l'objet de deux articles. Ces derniers figurent dans la partie III, au chapitre 11.

8.2.2 Site et boues choisies

Par souci de disposer de données comparables, la simulation de pluie a été réalisée sur la parcelle expérimentale utilisée pour le suivi du ruissellement naturel. La simulation a été conduite sur une surface limitée située en dehors de la zone d'expérimentation consacrée au ruissellement naturel. Sur cette surface étroite (1,5 m de large), située à mi-pente sur le site de Champ Noël (cf. § 4.2, page 86), les caractéristiques physiques du sol peuvent être considérées comme homogènes.

Comme l'indique le chapitre 4 (cf. § 4.1), la boue sélectionnée pour cette expérimentation a été choisie de façon à accroître le risque de contamination des eaux de surface. Il s'agit, en effet, de la boue de LAON (codée Lal398 dans le tableau 4.1). Celle-ci est liquide et provient d'une filière de traitement équipée d'une déphosphatation biologique. Elle a été épandue une semaine avant la simulation à raison de 12 L m^{-2} , ce qui correspond à $2,8 \text{ t ha}^{-1}$ de matières sèches et 73 kg ha^{-1} de phosphore. L'application de la boue a été suivie d'un enfouissement par binage manuel

du terrain sur l'inter-rang test comme sur le témoin, à une profondeur d'environ 15 à 20 cm.

8.2.3 Simulateur de pluie

Le dispositif employé pour la simulation de pluie s'inspire du simulateur utilisé par Asseline et Valentin (1978). Toutefois l'appareil initial a été modifié pour couvrir une surface plus large. Il est présenté à la figure 8.3. Il produit une pluie constante

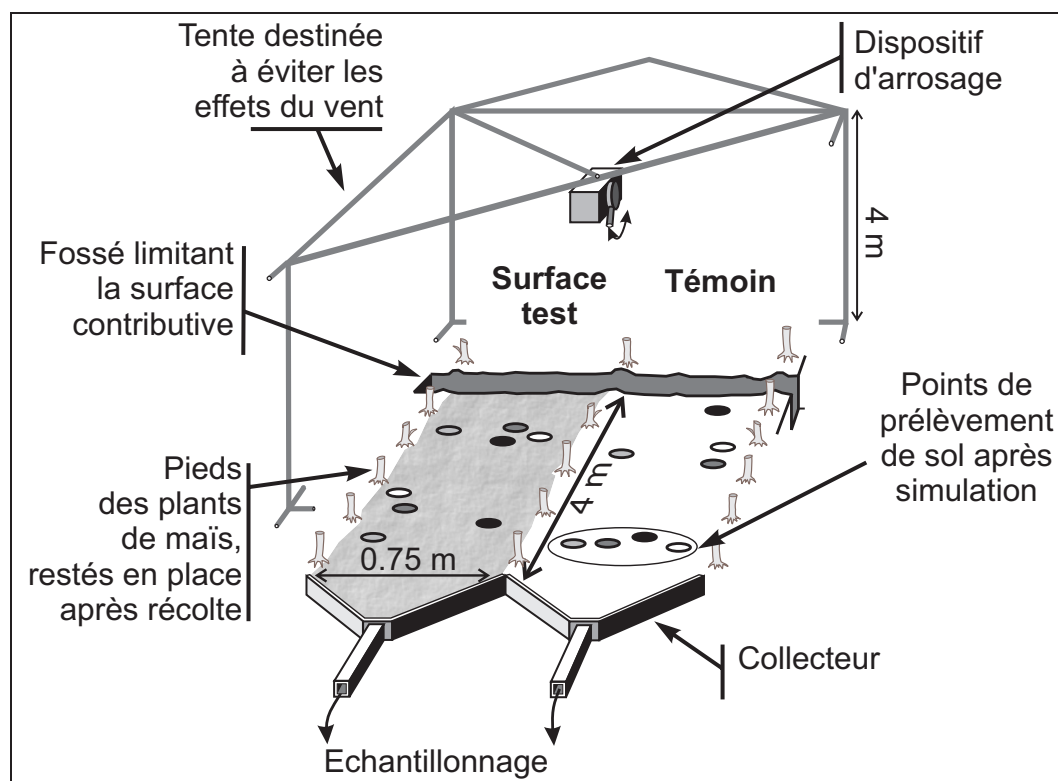


Figure 8.3 – Aspect du simulateur de pluie et organisation de la parcelle.

dans le temps et homogène sur une surface de $4\text{ m} \times 2\text{ m}$. Des pluies de 40 mm h^{-1} durant une demi-heure ont ainsi été simulées. La période de retour d'une telle pluie est proche de 10 ans pour le site (cf. figure 4.4, page 88). Trois pluies successives ont été simulées sur la même surface de façon à mettre en évidence l'effet de l'évolution de la surface du sol. Des périodes de drainage de 5h30 et 17h30 ont été respectées entre les simulations.

8.2.4 Échantillonnage et analyse

Après l'apparition du ruissellement, des échantillons ont été prélevés toutes les minutes durant les 10 premières minutes de pluie, toute les 3 minutes ensuite. Le prélèvement s'est accompagné à chaque fois d'une mesure de débit.

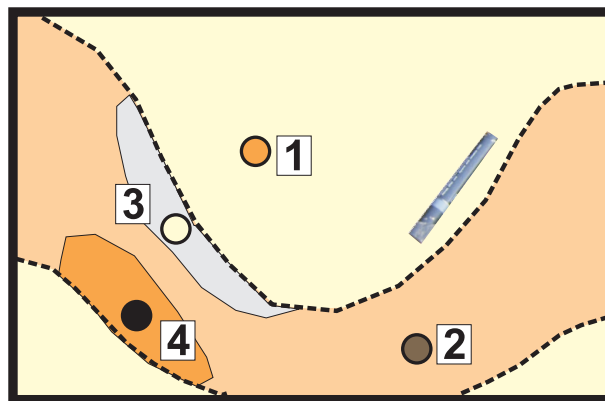
Chaque échantillon a fait l'objet d'une filtration à $0,2\mu\text{m}$. Les teneurs en phosphore dissous des eaux de ruissellement ont été déterminées par colorimétrie sur le filtrat. La quantité de matière en suspension a été déterminée par séchage et pesée. Les concentrations en phosphore total ont été mesurées, après digestion acide, sur une aliquote de l'échantillon non-filtré (Bradford et Peters, 1987). Pour des raisons pratiques, les filtrations ont été réalisées dans les 24 heures qui suivent le prélèvement. Cependant, afin de permettre de juger des conséquences de ce délai, des essais de filtrations ont été réalisés dès l'échantillonnage, à l'aide de seringues médicales.

Par ailleurs, des échantillons moyens d'environ 10 L ont été confectionnés. Pour chaque pluie, deux échantillons de ce type ont été réalisés pour chaque inter-rang : le premier est représentatif des 10 premières minutes de ruissellement et le second de la fin de pluie (10 minutes ou un peu plus selon le moment d'apparition du ruissellement). Ces échantillons ont été filtrés à $0,2\mu\text{m}$. La fraction solide ainsi récupérée a permis de réaliser une estimation de la mobilité du phosphore par l'étude de la cinétique de dilution isotopique de ^{32}P .

Aspect de la surface après les simulations



Mode de prélèvement



- [1] Bordure de rigole,
- [2] "Lit" de la rigole,
- [3] Zone d'érosion,
- [4] Zone d'accumulation du sédiment.

Figure 8.4 – Aspect de la surface du sol à l'issue des simulations de pluie, prélèvements à la surface du sol.

Enfin, à l'issue des trois simulations, des figures d'érosion apparaissaient à la

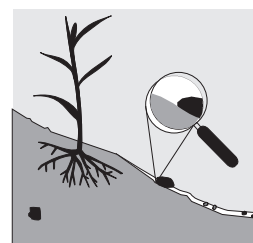
surface du sol. C'est ce qu'illustre la figure 8.4. On y observe le tracé de rigoles (ou chenaux) formant des méandres. Dans les parties concaves des méandres, la surface du sol est érodée. A l'abri des parties concaves, en revanche, des zones de dépôt apparaissent. Des prélèvements de la surface du sol ont été réalisés sur chaque inter-rang, en différents endroits de la surface, de façon à échantillonner : les zones d'érosion, les zones de dépôt, le « lit » des rigoles et sur les bords des rigoles, la surface non affectée par l'érosion en rigole. Ces échantillons ont fait l'objet d'une analyse élémentaire par ICP-AES et ICP-MS (cf. § 5.3.1). Ce dernier type d'analyse a pour but la mise en évidence d'une éventuelle redistribution des boues à la surface du sol.

Troisième partie

Résultats discussion

Caractéristiques des boues et formes du phosphore

CE CHAPITRE rapporte les résultats des investigations présentées au chapitre 6. Il aborde successivement la caractérisation chimique des boues, les données minéralogiques obtenues par diffraction des rayons X et par microanalyse X et, enfin, les résultats de la spéciation chimique des boues.



9.1 Composition chimique des boues

9.1.1 Résultat des analyses ICP-AES et ICP-MS

Les éléments majeurs composant les boues

Ainsi que l'indique le paragraphe 6.1, la teneur de la boue en éléments « majeurs ¹ », a été analysée par ICP-AES. Les résultats détaillés de cette analyse figurent en annexe B.

Le développement de cette méthode d'analyse multi-élémentaire doit beaucoup à la pétrologie. Pour cette raison, les résultats en sont classiquement exprimés en poids d'oxyde. Le détail du calcul des teneurs exprimées en % poids des éléments simples figure en annexe B. Il permet d'établir la part théorique d'oxygène comprise dans les oxydes minéraux des échantillons. L'oxygène de la matière organique est, quant à lui, comptabilisé dans la perte au feu. En fait, l'expression des résultats sous forme de poids d'oxyde fait implicitement l'hypothèse que tous les éléments du matériau analysé présentent le degré d'oxydation classiquement observé dans les conditions de la surface terrestre. Cette hypothèse est une approximation : le fer, notamment, peut présenter le degré d'oxydation II, dans un matériau tel que des boues (en raison, par exemple, de l'activité biologique anaérobie de la digestion). Dans ces conditions, la part de l'oxygène des oxydes peut être légèrement surestimée. En contre partie, lors de la calcination, ces espèces réduites sont susceptibles

1. Le terme de « majeur » s'applique classiquement aux éléments dont la proportion dépasse 0,1 % (soit 1000 ppm), en poids.

de s'oxyder. La fraction volatile est alors légèrement sous-estimée. *In fine*, ces deux approximations n'affectent pas les concentrations des autres éléments. Ces teneurs sont synthétisées à la figure 9.1.

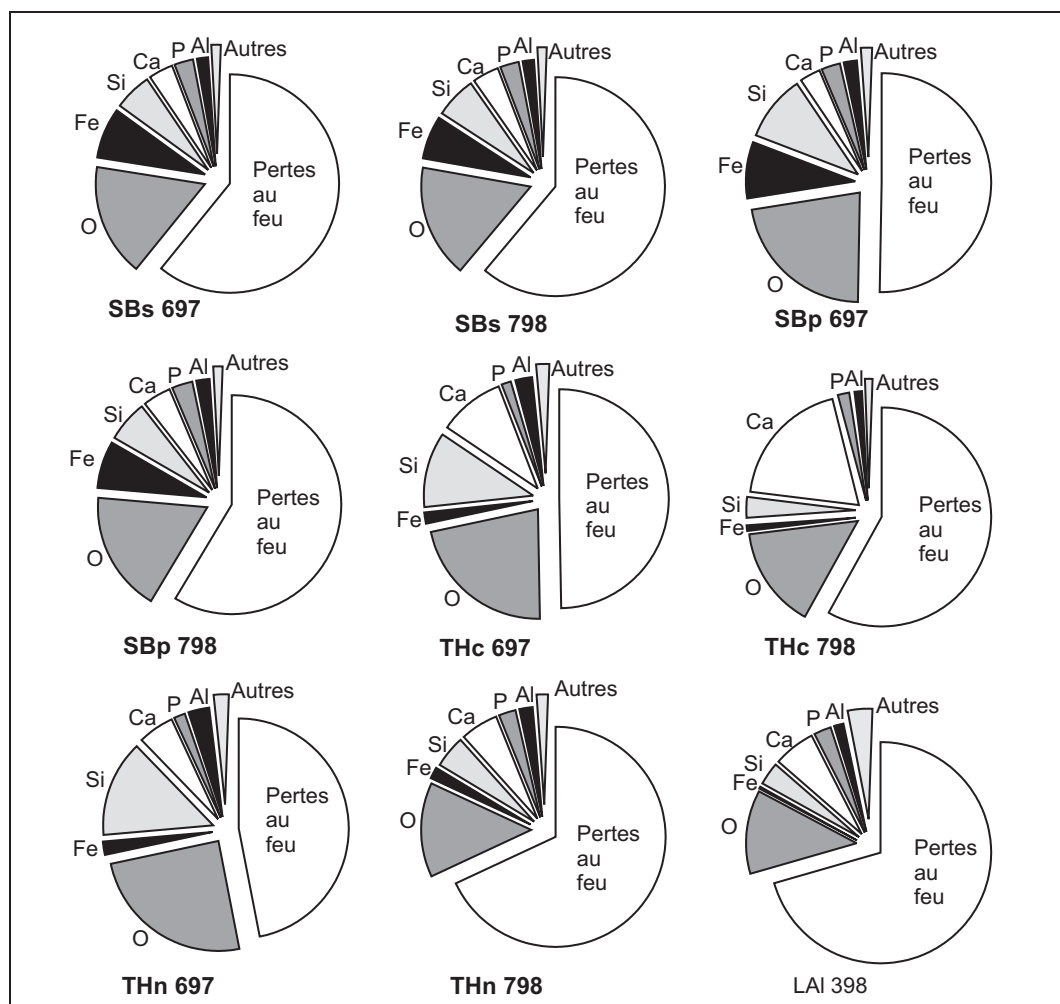


Figure 9.1 – Teneurs en éléments majeurs mesurées dans les cinq types de boues étudiées : SB pour les boues de SAINT BRIEUC, TH pour les boues de THIVERVAL-GRIGNON et LAON pour les boues de Laon (cf. tableau 4.1).

Les différences de composition des échantillons reflètent bien les caractéristiques du traitement et du conditionnement des boues à la station. Ainsi, dans les boues de SAINT BRIEUC, le fer est, après l'oxygène et les éléments volatiles, l'élément le plus abondant avec une teneur de 6,5 à 8 % poids². Or, comme le montre la figure 4.1 page 85, la déphosphatation à la station d'épuration est assurée par voie physico-chimique, à l'aide de sulfate ferreux. Les boues de SAINT BRIEUC sont d'ailleurs les plus riches en phosphore avec des teneurs comprises entre 2,7 et 3,0 % poids, déjà

² Les teneurs sont ici exprimées en % poids de la matière sèche, la matière sèche comportant une part de matière volatile.

présentées au tableau 4.1.

Le conditionnement par séchage a peu d'effets sur la composition chimique des produits. Lors du prélèvement de juin 1997, la teneur en matière volatile de la boue sèche (échantillon SBs697) est cependant plus importante que celle de la boue récupérée en sortie de centrifugation (échantillon SBp697). Pour ce type de matériau (boue de station), la fraction volatile traduit essentiellement la teneur en matière organique. Or, l'augmentation des teneurs en matière organique ne peut être attribuée au passage dans le sécheur. Par ailleurs, la teneur relativement faible des matières volatiles dans l'échantillon SBp697 s'accompagne d'une concentration plus élevée en silicium : 9,7 %, alors qu'elle est inférieure à 6 % dans tous les autres échantillons de SAINT BRIEUC. C'est aussi la boue pour laquelle la teneur en aluminium est la plus élevée : 2,1 % contre 1,7 % dans l'échantillon SBs697. Aussi, la conjonction de fortes teneurs en silice et aluminium et d'une fraction minérale plus importante dans la boue (moins de matières volatiles) illustre probablement l'effet d'un temps pluvieux. La station d'épuration de SAINT BRIEUC dessert, en effet, un réseau partiellement unitaire. Elle dispose d'ailleurs, d'un bassin tampon important pour stocker le premier flot d'orage. Le prélèvement a précisément eu lieu peu après une période pluvieuse. Les effluents en entrée de station comportaient probablement une part plus importante de particules minérales notamment du quartz et du feldspath. Ces dernières sont classiquement transportées par les eaux de ruissellement. Les particules suffisamment fines ne sont pas extraites par le dessablage et se retrouvent dans les boues extraites après décantation.

la composition des boues de SAINT BRIEUC rend compte du mode de déphosphatation et des intrusions pluviales.

Ces indices de contamination pluviale observés dans les boues pâteuses sont absents dans le cas des boues sèches prélevées le même jour. Cette différence peut indiquer que les deux échantillons n'ont pas été produits au même moment. En effet, la boue sèche est prélevée après le séjour dans le sécheur et surtout en silo de stockage, ce qui peut représenter une période de plusieurs jours.

Mises à part les particularités de l'échantillon SBp697, on note une relative homogénéité dans la composition chimique des boues prélevées à près d'un an d'intervalle.

Dans le cas des boues de THIVERVAL-GRIGNON une plus grande hétérogénéité apparaît. La station ne comporte ni traitement physico-chimique de déphosphatation, ni conditionnement des boues aux sels de fer. Ces caractéristiques se traduisent par des concentrations en fer beaucoup plus faibles que dans les boues de SAINT BRIEUC. En revanche, les boues sont conditionnées à la chaux, ce qui se répercute sur les teneurs en calcium. Celles-ci doublent lors du chaulage dans le cas des boues prélevées en juin 1997, avec des teneurs de 5,4 % dans l'échantillon THn697 et de 9,6 % dans l'échantillon THc697. Elles sont presque multipliées par quatre dans le cas du prélèvement de juillet 1998 avec 4,5 % dans l'échantillon THn798 et de 19 % dans l'échantillon THc697.

L'impact plus limité du chaulage lors du prélèvement de juin 1997 s'explique

par des conditions d'exploitation particulières lors du prélèvement. En effet, l'échantillonnage a eu lieu après une période d'arrêt de la filière boue. Pour cette raison, lors du prélèvement, la charge solide du bassin d'aération avait une valeur anormalement élevée et le voile de boue dans le clarificateur était monté très haut. En conséquence, la siccité du produit admis en centrifugation était élevée ce qui se répercutait sur la siccité des boues en sortie. Le tableau 4.1 (page 84) rapporte ces valeurs élevées de siccités : respectivement 290 mg kg^{-1} et 349 mg kg^{-1} avant et après chaulage (à comparer avec 143 mg kg^{-1} et 279 mg kg^{-1} lors du prélèvement de juillet 1998). Or l'adjonction de chaux réalisée en aval de la centrifugation, est réglée pour un fonctionnement nominal. Lors du prélèvement de 1997, le dosage de chaux rapporté à la quantité de matière sèche était donc plus faible qu'à l'accoutumée.

Par ailleurs, les boues de la station de THIVERVAL-GRIGNON prélevées en juin 1997 présentent les mêmes indices d'intrusion d'eau pluviale que l'échantillon SBp697 :

- La fraction non volatile est beaucoup plus importante dans les échantillons de juin 1997 (respectivement 540 mg kg^{-1} et 511 mg kg^{-1} avant et après chaulage) que pour les boues de 1998 (respectivement 338 mg kg^{-1} et 424 mg kg^{-1}).
- Les teneurs en silice sont environ trois fois plus élevées que lors du prélèvement de 1998,
- Les teneurs en aluminium ont doublé.

La composition des boues de THIVERVAL-GRIGNON reflète l'effet du chaulage et de possibles intrusions pluviales.

La station d'épuration de THIVERVAL-GRIGNON ne se situe pas sur un substrat granitique et ne dessert pas un linéaire de réseau unitaire important. Pour cette raison, on peut s'étonner que les épisodes pluvieux engendrent des apports significatifs de particules minérales caractéristiques de roches acides. En fait, une part du réseau traverse des secteurs ruraux. Les cultures pratiquées sont plutôt céréalières (maïs, orge et blé). La topographie présente des pentes assez marquées pour la région, favorables à une érosion importante. Il est donc probable que les caractéristiques des boues à la station illustrent des intrusions d'eaux pluviales issues de ces secteurs. Le sol limoneux de la région de THIVERVAL-GRIGNON comporte en effet une fraction importante de minéraux silicatés.

Enfin, les boues de la station d'épuration de LAON présentent une grande analogie avec les boues non chaulées de la station de THIVERVAL-GRIGNON prélevées en 1998. Ces deux sous-produits proviennent d'unités de traitement similaires : ce sont des boues activées en aération prolongée, équipées pour assurer une déphosphatation biologique. Dans la mesure où aucune de ces boues n'a subi l'adjonction d'un réactif susceptible de complexer le phosphore, on peut supposer que les formes du phosphore y sont analogues.

Ainsi que l'indique le chapitre 8, ces boues ont été utilisées lors des expérimentations réalisées au champ. Pour cette raison, il est apparu utile de comparer leur

composition à celle du sol de la parcelle expérimentale de Champ Noël. On verra, dans le cas des boues de LAON, que cette comparaison a permis d'identifier des traceurs possibles de la présence de boue dans les sédiments déposés à la surface du sol (cf. § 11.2). Cette étude comparative peut se faire à partir des teneurs des éléments rapportées au poids de matière sèche. Mais dans le cas des boues riches en matière organique, les concentrations des majeurs de la fraction non volatile sont « diluées » dans l'ensemble de la matière sèche (qui comporte la matière organique). Dans le sol en revanche, la perte au feu n'excède pas 3 % du poids de la matière sèche. De plus, après épandage, une part importante de la matière organique des boues est appelée à se minéraliser sous l'action des microorganismes du sol. Il paraît donc significatif d'établir aussi une comparaison entre les différentes teneurs exprimées en % poids de matière non volatile. Le calcul détaillé des rapports de teneurs en poids de matière sèche ou en poids de matière minérale non volatile est détaillé dans l'annexe B. Il est synthétisé à la figure 9.2.

Cette synthèse des données montre que toutes les boues utilisées présentent un caractère plutôt « alcalin » en comparaison du sol acide de Champ Noël. Ainsi, les teneurs des boues en calcium exprimées en poids de matière sèche sont environ 20 à 30 fois supérieures à celles du sol. Elles atteignent 50 à 100 fois la concentration du sol après chaulage. Rapportées à la matière non volatile, les concentrations des boues non chaulées atteignent 30 à 100 fois celles du sol, avec des teneurs maximum dans le cas des boues de THIVERVAL-GRIGNON et surtout de LAON. De même, les concentrations en magnésium atteignent 3 à 7 fois celles du sol lorsqu'elles sont exprimées en % poids de matière sèche, soit 6 à 20 fois les concentrations rapportées à la matière non volatile. En revanche, les teneurs en silice rapportées à la matière sèche varient entre le tiers et le dixième de celle du sol. Cette alcalinité des boues ne surprend pas dans le cas des stations de THIVERVAL-GRIGNON et LAON qui sont situées sur des substrats géologiques calcaires. Dans le cas des boues de SAINT BRIEUC, où elle est moins marquée, elle peut être en partie attribuée à la correction du pH des eaux potables avant distribution.

Comparées au sol, les boues sont riches en P, Ca, Mg et parfois Fe.

Enfin, cette présentation des données confirme l'importance de la teneur des boues en phosphore comparativement à celle du sol. Exprimées en % poids de la matière non volatile, les concentrations mesurées sont 50 à 100 fois supérieures à celles du sol. Dans le cas des boues de SAINT BRIEUC, les concentrations en fer (liées au mode de déphosphatation) toujours exprimées en % poids de la matière non volatile, atteignent près de 20 fois celle du sol.

Variabilité des concentrations en majeurs

Ainsi que l'évoquent les paragraphes 4.1 et 6.1, une étude complémentaire a été menée afin de vérifier l'homogénéité du produit dans un même prélèvement. A cette fin, une dizaine d'analyses de majeurs a été réalisée par fluorescence X. Les échantillons utilisés pour cette estimation ont été prélevés en février 1997 (boue codée SBs297 dans le tableau 4.1). En ce qui concerne les estimations préalables de la siccité et des pertes au feu, les valeurs classées semblent indiquer un bon

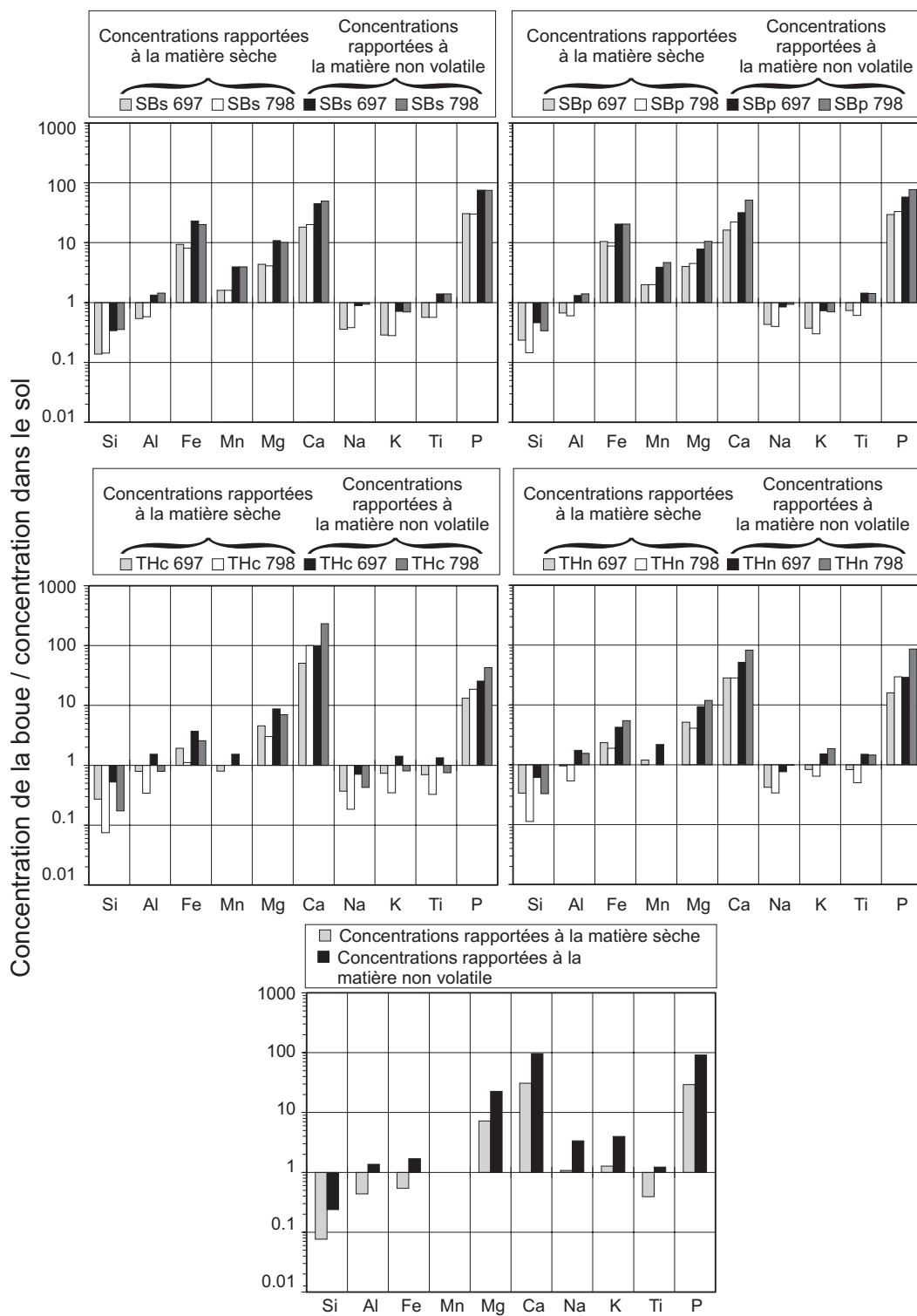


Figure 9.2 – Concentrations des boues en éléments majeurs rapportées aux concentrations du sol.

ajustement à une loi gaussienne (figure 9.3).

L'intervalle de confiance à 90 % obtenu sur l'estimation de la siccité est de $3,9 \text{ g kg}^{-1}$, ce qui ne représente que 0,4 % de la valeur moyenne. De même, l'intervalle de confiance à 90 % calculé pour la perte au feu est de $4,8 \text{ g kg}^{-1}$, soit 0,8 % de la valeur moyenne. La boue semble donc homogène en ce qui concerne ces deux paramètres. Toutefois l'échantillon SBs297, choisi pour ce test, présente une siccité très élevée. Il est probable que la variabilité de la teneur en matière sèche des produits pâteux soit un peu plus élevée.

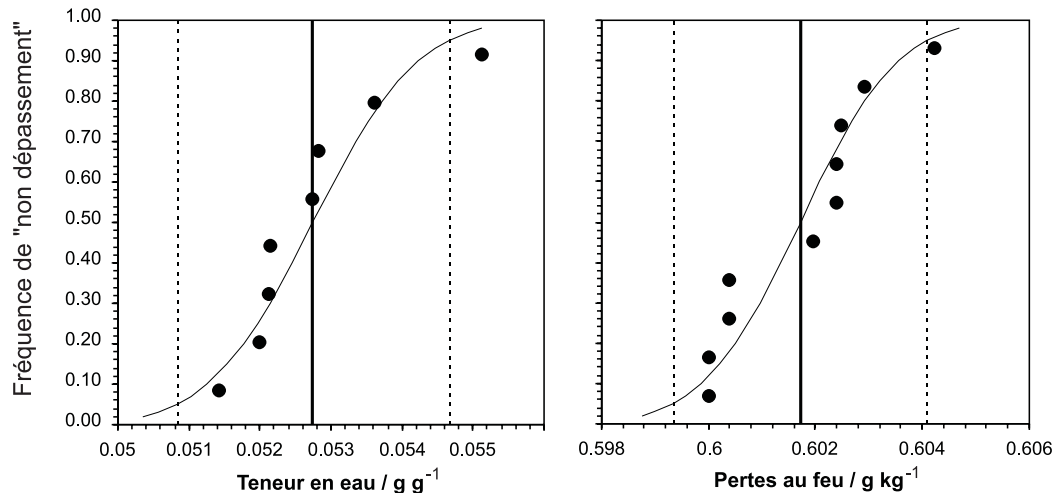


Figure 9.3 – Étude statistique de la siccité et des pertes au feu sur différents prélèvements de la boue SBs798 effectués le même jour. Les valeurs sont classées, ce qui permet une vérification visuelle de l'ajustement à une loi de Gauss. La loi statistique permet le calcul de l'intervalle de confiance à 90 %.

La variabilité des concentrations des éléments majeurs est illustrée à l'annexe B. Les principaux résultats sont résumés au tableau 9.1. Pour les éléments dont la concentration moyenne est faible (Ti, Mn, Na), les teneurs apparaissent très variables. Ces éléments sont vraisemblablement concentrés dans des oxydes minéraux dont la proportion peut varier dans la prise d'essai destinée à l'analyse.

On ne dispose pas d'éléments statistiques comparables pour les éléments traces. Ce type d'étude nécessite, en effet, une multiplication d'analyses coûteuses. Cependant, la variabilité des teneurs observées sur des éléments tels que le titane, incite à considérer les analyses de traces avec prudence.

Dans le cas des principaux constituants de la boue (Si, Fe, Ca, P), la variabilité est beaucoup moins importante. Elle ne dépasse pas 3,5 % de la valeur moyenne, alors que pour cette gamme de concentration, la précision de la fluorescence X est de l'ordre de 1 %. L'observation attentive des données montre que la variance des « populations de données » est augmentée par une seule valeur éloignée de

Tableau 9.1 – Résultats de l'étude statistique de la variabilité des concentrations des éléments majeurs pour un même prélèvement de boues.

Elements	Concentration moyenne / mg kg ⁻¹	Seuil dépassé dans 5 % des cas / mg kg ⁻¹	Seuil dépassé dans 95% des cas / mg kg ⁻¹	Intervalle de confiance à 90 % / %
Si	175.8	177.9	173.6	2.4
Al	52.5	53.4	51.7	3.3
Fe	196.6	203.1	190.1	6.6
Mn	0.84	0.91	0.76	17.8
Mg	15.5	15.7	15.2	3.2
Ca	93.3	95.0	91.7	3.5
Na	6.36	7.08	5.63	22.8
K	9.01	9.27	8.76	5.7
Ti	5.07	5.84	4.30	30.2
P	114.8	116.2	113.3	2.5

la médiane. C'est ce qu'illustre la figure 9.4. Cette valeur de concentration élevée correspond toujours au même échantillon et tend à limiter l'ajustement à une gaussienne. Aussi, peut-on penser que ce résultat est lié à la préparation de l'échantillon plutôt qu'à la variabilité des concentrations dans la boue.

Les éléments traces dans les boues

Le problème des concentrations en éléments traces dans les boues sort du cadre de la recherche présentée dans ce mémoire. C'est, cependant, un sujet de réflexion important car certains métaux dits « lourds³ » sont visés dans la réglementation relative à l'épandage des boues⁴, en raison de leur toxicité potentielle. On se contentera ici de situer les teneurs observées par rapport aux seuils réglementaires et de comparer les teneurs les plus élevées à celles du sol.

Le tableau 9.2 permet de comparer les concentrations aux seuils réglementaires. Les limites autorisées sont largement respectées. Les concentrations les plus élevées en cadmium, plomb et zinc s'observent dans les échantillons prélevés à SAINT BRIEUC en juin 1997, notamment dans le cas des boues pâteuses. Cette observation corrobore l'hypothèse selon laquelle la composition de ces boues reflète la forte proportion d'eaux pluviales admises en tête de station lors du prélèvement. En effet, le plomb et le cadmium sont des polluants chroniques des eaux de lessivage des

3. La définition des métaux lourds dans son acception habituelle n'est pas très rigoureuse. Initialement les métaux lourds désignent des éléments traces dont la densité à l'état natif est supérieure à 5 (Robert, 1996). La liste de tels éléments est longue mais dans la pratique, les métaux lourds se réfèrent surtout au Chrome, au Cobalt, au Cuivre, au Zinc ... On pourrait alors parler des métaux de transition de la quatrième période. Cependant, on leur adjoint souvent le Cadmium, le Plomb ainsi que des métalloïdes toxiques de densité inférieure à 5 : l'Arsenic et le Sélénium.

4. Arrêté du 8 Janvier 1998 (cf. Introduction).

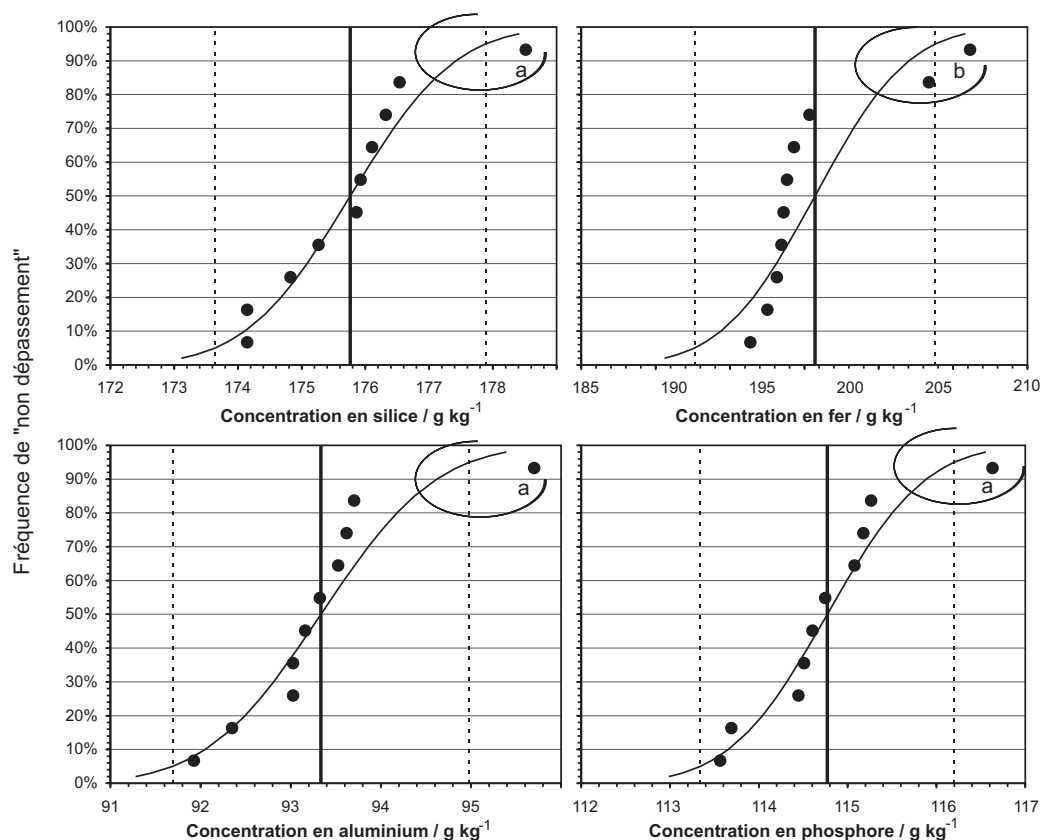


Figure 9.4 – Etude de la variabilité des teneurs des éléments majeurs dans la boue SBs297. La variance des populations de données est généralement augmentée par une valeur qui correspond toujours au même prélèvement (a). Il est possible que les concentrations de cet échantillon soient affectées par un artéfact. Dans le cas du fer toutefois, deux valeurs contribuent à accroître la variance (b).

chaussées et le zinc caractérise généralement les eaux de ruissellement des toitures. Dans le cas des échantillons prélevés à THIVERVAL-GRIGNON en juin 1997, l'intrusion probable d'eaux de ruissellement dans les effluents arrivant à la station a aussi été évoquée au paragraphe précédent. Cependant, en raison de la conformation du réseau d'assainissement, essentiellement séparatif, il doit s'agir d'apports plus localisés d'eau de ruissellement de parcelles cultivées (cf. discussion sur les majeurs). C'est probablement la raison pour laquelle il n'y a pas de conséquences sensibles sur les traces.

Les concentrations en éléments traces relativement faibles par rapport aux seuils réglementaires, traduisent aussi l'effet de dilution lié à la contribution importante de la matière organique dans le poids sec. La comparaison des concentrations rapportées à la fraction minérale non volatile à celle du sol, met en évidence les concentrations importantes de certains « métaux lourds » qui peuvent servir de traceurs du devenir des boues épandues. C'est ce qu'illustre la figure 9.5 qui présente le rapport des concentrations des échantillons à celles du sol pour des éléments traces sélec-

Les concentrations de certains métaux lourds sont conformes à la réglementation mais sensiblement supérieures aux teneurs du sol

Tableau 9.2 – Comparaison des teneurs en éléments traces mesurées par ICP-MS dans les boues de stations d'épuration et des seuils réglementaires.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr + Cu + Ni + Zn
Seuil réglementaire	20	1000	1000	200	800	3000	4000
SBs 697	6.25	167	355	34.5	119	1073	1630
SBs 798	3.56	129	281	34.9	93	932	1377
SBp 697	14.20	116	309	29.5	207	1451	1906
SBp 798	3.76	100	329	27.4	102	1057	1513
THc 697	1.24	54.3	182	23.6	50.3	282	542
THc 798	1.04	14.8	193	17.7	27.6	246	472
THn 697	0.76	55.1	205	28.7	59.4	341	630
THc 798	1.60	29.6	380	33.7	48.6	419	862
Lal 398	1.11	37.4	426	27.3	75.6	549	1040

tionnés pour leurs fortes concentrations dans les boues. Dans cette présentation, les éléments traces sont classés de manière arbitraire par ordre de concentration relative décroissante dans les boues sèches de SAINT BRIEUC.

Cette mise en forme des données montre qu'en dépit des origines des boues variées, les éléments lourds les plus abondants, relativement aux concentrations du sol, sont assez semblables pour tous les échantillons (Zn, Cd, Mo, Sn, Sb, Cu, Pb). Ce constat traduit pour partie les faibles concentrations du sol pour ces éléments. Notamment, dans le cas du bismuth, les valeurs indiquées sont sujettes à caution dans la mesure où les concentrations dans le sol arrivent en limite des seuils de détection. La comparaison des courbes montre aussi une relative homogénéité de la « signature » des boues prélevées dans le même site à 1 an d'intervalle.

Cas des terres rares

Le cas des terres rares, plus particulier encore, ne pourra être détaillé dans ce mémoire. Cette famille d'éléments constitue cependant un outil de traçage intéressant pour les géochimistes. On se contentera ici de rapporter le résultat des analyses, surtout pour ouvrir des perspectives.

On désigne par terres rares les éléments de la série des *lanthanides*⁵ (numéros atomique 57 pour le lanthane à 71 pour le lutécium). Ces éléments constituent la première famille des *éléments de transitions profondes*. Ils possèdent, en effet, une couche $6s^2$ et une couche $4f$ incomplète. Leur cortège électronique externe commun confère à ces éléments des propriétés chimiques identiques. Cependant, l'augmentation de la masse atomique se traduit par une attraction plus importante

5. A l'origine, les « terres rares » désignaient plutôt les oxydes des lanthanides.

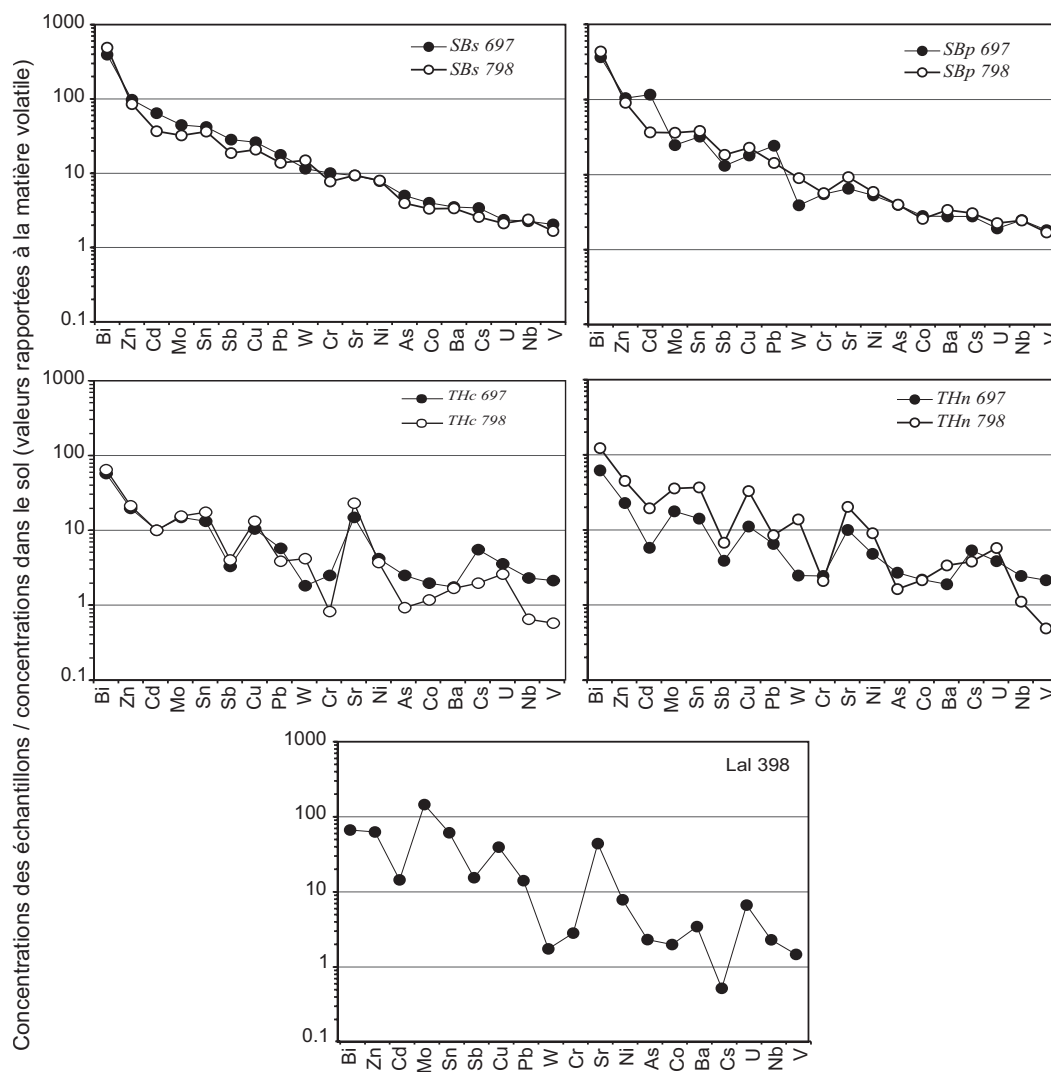


Figure 9.5 – Concentrations en éléments traces dans les échantillons de boues rapportées aux teneurs des sols (concentrations exprimées en pourcentage de la fraction minérale non volatile).

des électrons de la couche $6s$ par le noyau. Il en résulte une diminution du rayon ionique des éléments de la série lorsque le numéro atomique augmente. Ce phénomène désigné comme la « contraction des lanthanides » se traduit par une diminution du degré d'incompatibilité (Vidal, 1994). Il peut ainsi y avoir un « fractionnement » entre les terres rares légères et les lourdes au cours des réactions qui président au cycle de ces éléments.

Par ailleurs, dans les conditions de la surface de la Terre, le degré d'oxydation des terres rares est + III. La séquence d'ionisation conduit, en effet, à la perte des électrons de la couche $6s$ et d'un électron de la couche $4f$ (éventuellement $5d$ dans le cas du cérium, du gadolinium et du lutécium). Cependant, le cérium à l'état +IV possède la configuration électronique du xénon, ce qui lui confère une relative stabilité. Ainsi, le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ est assez bas ($E_0=1,74\text{ V}$) pour que Ce^{4+} soit stable en milieu oxydant dans les conditions standards. A l'état +IV, le cérium cristallise sous forme de cérianite CeO_2 . Cette oxydation s'accompagne de la libération de 4 protons par molécule de cérium. Elle est donc favorisée par un pH alcalin. Ce phénomène engendre l'apparition d'une anomalie négative en cérium (déficit de cérium par rapport aux autres éléments) dans une solution.

Les concentrations en terres rares sont généralement normalisées à celles de grands systèmes géologiques, de manière à masquer les variations d'abondance liées à la parité du numéro atomique (Coryell *et al.*, 1963). Dans la figure 9.6, elles sont rapportées au North American Shale Composite (ou NASC), système de référence représentatif de la croûte continentale, calculé à partir de 40 échantillons schisteux (Haskin *et al.*, 1968). Les spectres montrent un léger appauvrissement en terres rares lourdes. Cet appauvrissement est plus marqué dans le cas des boues prélevées à THIVERVAL–GRIGNON et LAON. Les échantillons THc697 et THn697 font exception et présentent des concentrations comparables à celles du NASC. Dans le cas des échantillons de LAON, l'appauvrissement en terres rares lourdes est un caractère qui distingue la boue du sol.

En l'absence de données sur les caractéristiques des effluents admis en tête de station, l'interprétation de ces observations relève de la spéculation. On notera toutefois que les terres rares lourdes sont connues pour former des complexes carbonatés stables en solution. C'est une des causes avancées pour expliquer l'enrichissement de l'eau de mer en terres rares lourdes (De Baar *et al.*, 1991). Mais surtout, les terres rares légères s'adsorbent plus facilement à la surface de particules. C'est un constat bien établi dans le cas des eaux marines (Zhang *et al.*, 1998). Mais il a aussi été fait lors d'études d'eaux de rivières (Sholkovitz, 1995). Dans ces conditions, il est possible que l'appauvrissement en terres rares légères se produise en partie lors de la sédimentation du floc, dans les clarificateurs.

Dans le cas des échantillons prélevés à THIVERVAL–GRIGNON en juin 1997, l'intrusion soupçonnée d'une grande quantité de sédiments dans le réseau pourrait expliquer le spectre très plat. Celui ci refléterait en partie la composition du sédiment. Enfin, l'absence d'anomalie positive en cérium tend à montrer que la clarification se fait à Eh plutôt réducteur, ce qui n'est pas surprenant dans ce milieu

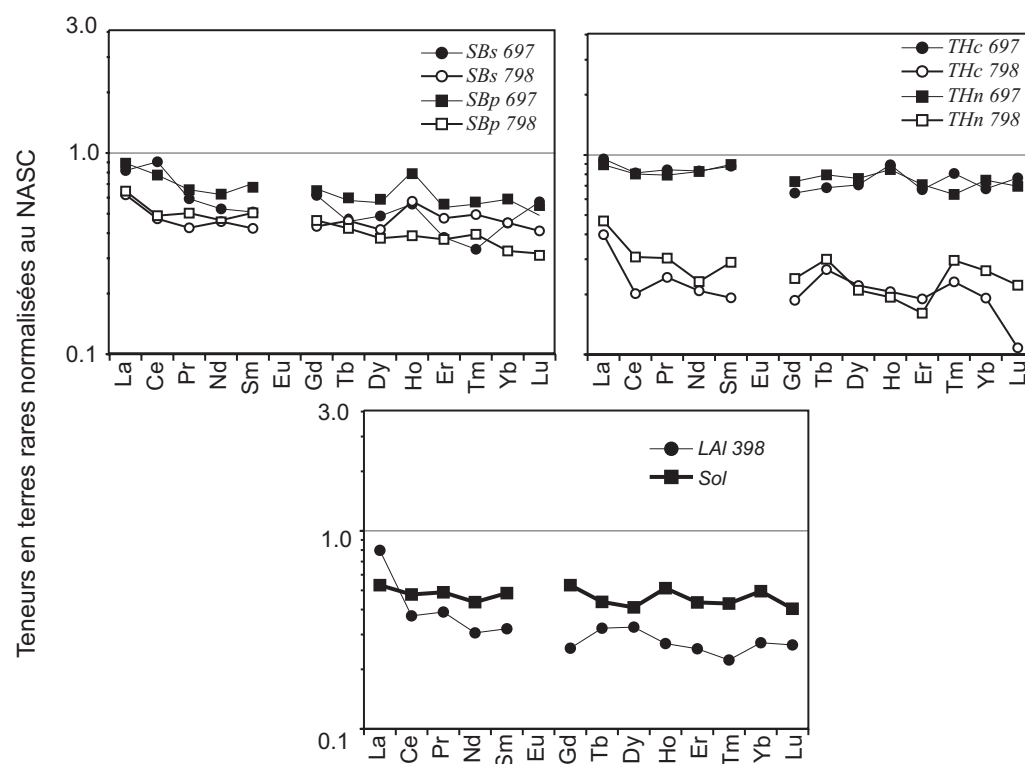


Figure 9.6 – Concentrations des boues en terres rares – Teneurs normalisés au NASC (North American Shale Composite) selon Coryell et al. (1963). Les concentrations en Europium ne sont pas reportées dans ce graphique car elles sont apparemment affectées par une interférence avec le Barium.

d'intense activité biologique.

9.2 Composition minéralogique des boues

9.2.1 Cas des boues de Saint Briec

Ainsi que l'évoque le chapitre 6.2, la caractérisation des boues a été complétée par des investigations « spectroscopiques ». Une étude au microscope électronique à balayage a été réalisée, couplée à de la microanalyse X. La diffraction des rayons X a aussi été utilisée sur les boues réduites en poudre, après destruction, au moins partielle, de la matière organique à l'eau oxygénée. Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur des lames fabriquées après inclusion des boues dans une résine. Dans le cas des boues de SAINT BRIEUC, seule la boue pâteuse s'est prêtée à l'inclusion dans un bloc de résine.

Deux « cartographies » des teneurs en majeurs ont été obtenues par microanalyse X sur une surface de $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$. Sur ces surfaces, 125×125 pixels ont fait l'objet d'une analyse avec un temps d'acquisition de 40 ms par point. La figure 9.7

montre l'aspect de la lame observée au MEB. Les figures 9.8 et 9.9 illustrent les cartographies réalisées par microanalyse X.

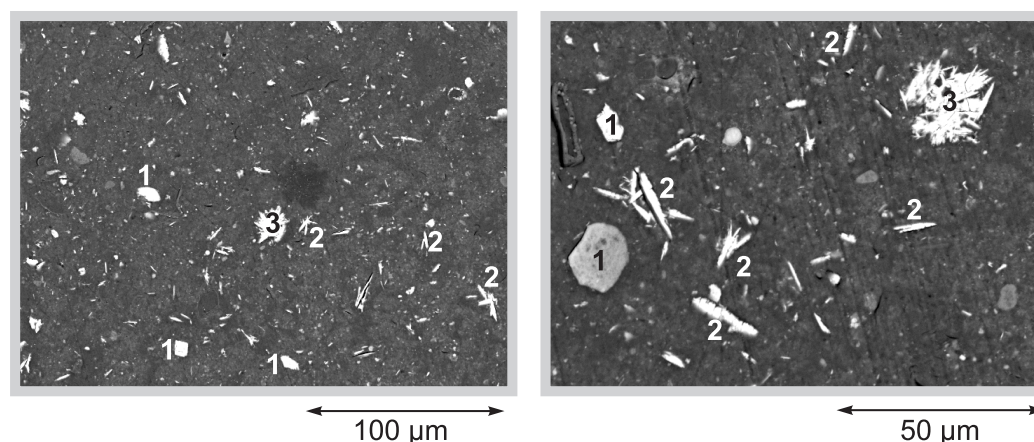


Figure 9.7 – Aspect de l'échantillon SBp798 en microscopie électronique à balayage. Le fond gris représente une matrice amorphe. Des minéraux aux contours nets se distinguent (1). Le phosphate est essentiellement présent dans des minéraux aciculaires (2) qui peuvent s'assembler en amas (3).

L'aspect de l'échantillon au MEB ainsi que la cartographie obtenue par analyse des électrons rétrodiffusés, font apparaître une matrice amorphe très importante. Cette dernière correspond naturellement à la fraction organique de la boue. Des minéraux de 10 µm à 100 µm, aux contours nets et aux formes arrondies, se distinguent. L'analyse à la microsonde montre qu'il s'agit de silicates (quartz, feldspaths, argiles). Ces derniers sont probablement hérités et témoignent encore des possibles apports d'origine pluviale. La matrice est aussi parsemée de petits minéraux aciculaires de 10 µm à 20 µm de long et moins de 5 µm de large. Ceux-ci sont essentiellement composés de phosphore et de fer. On verra qu'ils sont absents des autres boues. Aussi, dans la mesure où la déphosphatation est réalisée au sulfate ferreux à la station de SAINT BRIEUC, il est clair que ces minéraux sont produits au cours du traitement.

Des analyses ponctuelles ont été réalisées à la microsonde sur ces minéraux. Cependant, les résultats obtenus doivent être considérés comme semi-quantitatifs. Ces analyses manquent de précision en raison notamment de l'épaisseur des lames minces (cf. § 6.2.2). En outre, sur les minéraux les plus petits, le « spot » d'analyse

Tableau 9.3 – Composition chimique des minéraux phosphatés dans la boue de SAINT BRIEUC (échantillon SBp798), résultats de microanalyse X.

n° d'analyse	Formule simplifiée	Minéraux possibles
1	$P_{15}Fe_{15}Ca_6MgO_{62}$	Famille des Alluaudites ou Whiteite
2	$P_{10}Fe_{15}SiAlCaO_{20}$	Famille des Alluaudites ou Whiteite
3	$P_{14}Ca_{21}Fe_2NaO_{61}$	apatite (?)

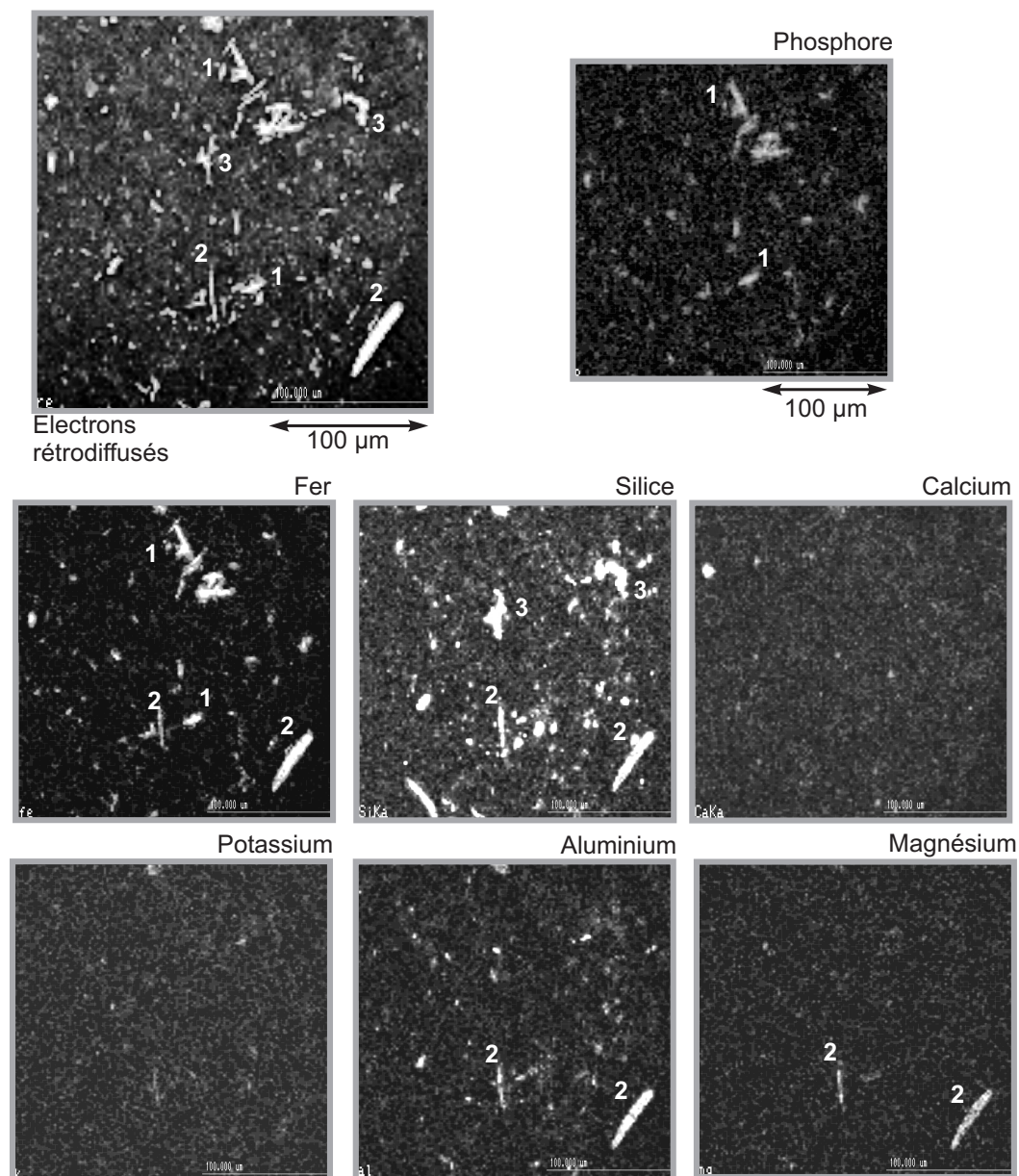


Figure 9.8 – Cartographie de l'échantillon SBp798 réalisée par microanalyse X. Le phosphate est essentiellement associé au fer (1). Les autres minéraux sont des silicates avec probablement de la chlorite (2) et du quartz (3).

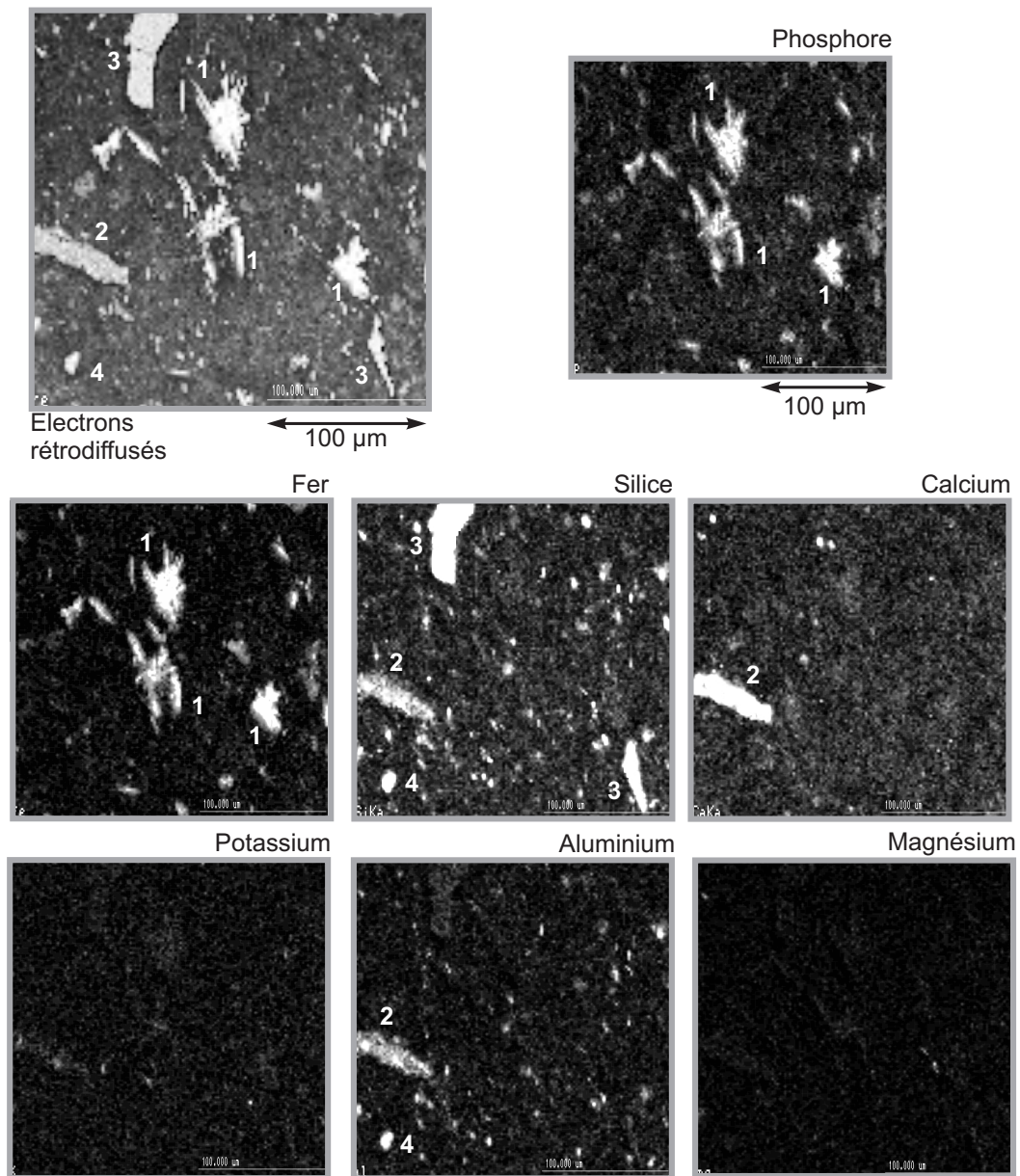


Figure 9.9 – Seconde cartographie de l'échantillon SBp798 réalisée par microanalyse X. Le phosphate y apparaît à nouveau associé au fer (1). Parmi les autres minéraux, on distingue des silicates de calcium et d'aluminium, peut-être de la famille des zéolites (2) et probablement du quartz (3) des feldspaths ainsi que des aluminosilicates qui pourraient être constitués d'argiles (4).

d'environ $3\mu\text{m}^2$ peut déborder sur la matrice. Les résultats obtenus sur les minéraux riches en phosphore indiquent des compositions variables, ainsi que le montre le tableau 9.3.

Outre ces minéraux, l'analyse montre que le phosphore est aussi présent dans la matrice d'apparence amorphe. L'analyse à la microsonde de la matrice donne la formule simplifiée suivante (sans hydrogène ou carbone): $\text{P}_5\text{Fe}_6\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{25}$.

Les boues de SAINT BRIEUC comportent surtout des phosphates de fer, des phosphates de calcium et une matrice amorphe riche en phosphore.

L'analyse de l'échantillon SBp798 par diffraction des rayons X n'a pas permis de préciser la nature des minéraux phosphatés. Ceux-ci sont sans doute en concentration insuffisante. Aussi, malgré le traitement préalable à l'eau oxygénée, leur signal est masqué par le bruit de fond de la matrice amorphe. Les seuls minéraux qui apparaissent par ce mode d'analyse sont : du Quartz, de la Weddelite, du Gypse, du Plagioclase, de l'Illite, de la Kaolinite et de la Chlorite.

Cependant, l'analyse de diffraction des rayons X sur poudre a aussi été réalisée sur les boues récupérées en sortie de séchage (échantillon SBs798 du tableau 4.1). On y décèle des minéraux silicatés et des traces de Lipscombite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ qui est un minéral ferroso-ferrique.

Ainsi, les résultats d'analyses à la microsonde comme ceux de la diffraction X semblent indiquer la présence de phosphates comportant des formes réduites du fer. Cette observation n'est pas surprenante dans la mesure où, lors des prélèvements, la déphosphatation à la station était assurée par adjonction de sulfate ferreux.

9.2.2 Cas des boues de Thiverval-Grignon

Boues non chaulées

Dans le cas des boues non chaulées de THIVERVAL-GRIGNON, on retrouve une matrice amorphe importante. Toutefois, les images d'électrons rétrodiffusés montrent un grand nombre de minéraux plus ou moins sphériques de $10\mu\text{m}$ à $20\mu\text{m}$ (figure 9.10).

Ceux-ci sont essentiellement des silicates (Quartz, Feldspath) mais certains probablement constitués de calcite (figures 9.11 et 9.12). Le phosphore est relativement dispersé dans la matrice. Il semble associé en partie au calcium. Cependant des phosphates de fer isolés se distinguent nettement.

L'analyse de la composition des minéraux phosphatés montre la prééminence d'un phosphate de calcium de formule assez constante (tableau 9.4). Ce dernier est composé essentiellement de P et Ca en proportions semblables, ce qui est caractéristique des Apatites. Cependant, il comporte aussi du fer, de l'aluminium du silicium et du magnésium. Une telle composition caractérise des phosphates plus complexes du type Alluaudite, Whiteite, Arrojadite ou Samuelsonite ... Cependant, aucun d'entre eux ne présente une stœchiométrie où Ca et P sont majoritaires.

Les boues chaulées de THIVERVAL comportent surtout des phosphates de calcium, des phosphates de fer et une matrice riche en phosphore

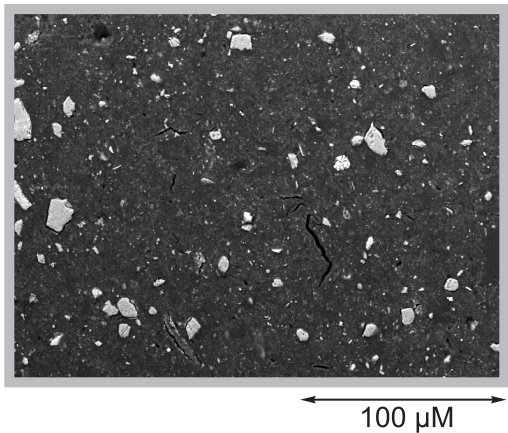


Figure 9.10 – Aspect de la boue THn798, observée en lame mince, au microscope électronique à balayage.

Tableau 9.4 – Composition chimique des minéraux phosphatés dans la boue non chaulée de THIVERVAL–GRIGNON (échantillon THn798), résultats de microanalyse X.

n° d'analyse	Formule simplifiée	Minéraux possibles
1	$P_{16}Ca_{15}Fe_2Al_2MgO_{63}$	Apatite (?)
2	$P_{15}Ca_{16}Fe_1Al_2Si_2MgO_{63}$	Apatite (?)
3	$P_{15}Ca_{14}Fe_1Al_3Si_2SMgO_{63}$	Apatite (?)
4	$P_{15}Ca_{13}Fe_2Al_3Si_2SKMgO_{63}$	Apatite (?)

Sur l'échantillon THn798, les phases cristallisées identifiables par diffraction des rayons X, comportent des silicates dont le Quartz et le Microcline, mais aussi des minéraux calcaires en nombre important dont la Calcite et la Dolomite. La Gibbsite apparaît en trace. Les minéraux phosphorés décelés sont l'apatite et la Struvite.

Boues chaulées

Dans les boues chaulées il n'y a plus de phosphore dans la matrice: il est piégé sous forme d'apatite

Contrairement aux boues non chaulées et aux échantillons de SAINT BRIEUC, dans les boues chaulées de THIVERVAL–GRIGNON, le phosphore n'est pas dispersé dans la matrice. Il se trouve concentré dans des phases minérales (figure 9.13). Il est alors associé exclusivement à du calcium ou inclus dans des minéraux plus complexes comportant du calcium, de la silice et de l'aluminium. Le calcium est dispersé dans toute la matrice. La boue comporte aussi une fraction importante de minéraux silicatés.

L'analyse de la composition des minéraux phosphatés par microanalyse X a permis de déceler un phosphate de fer, en dépit de l'importance du calcium dans la matrice (tableau 9.5).

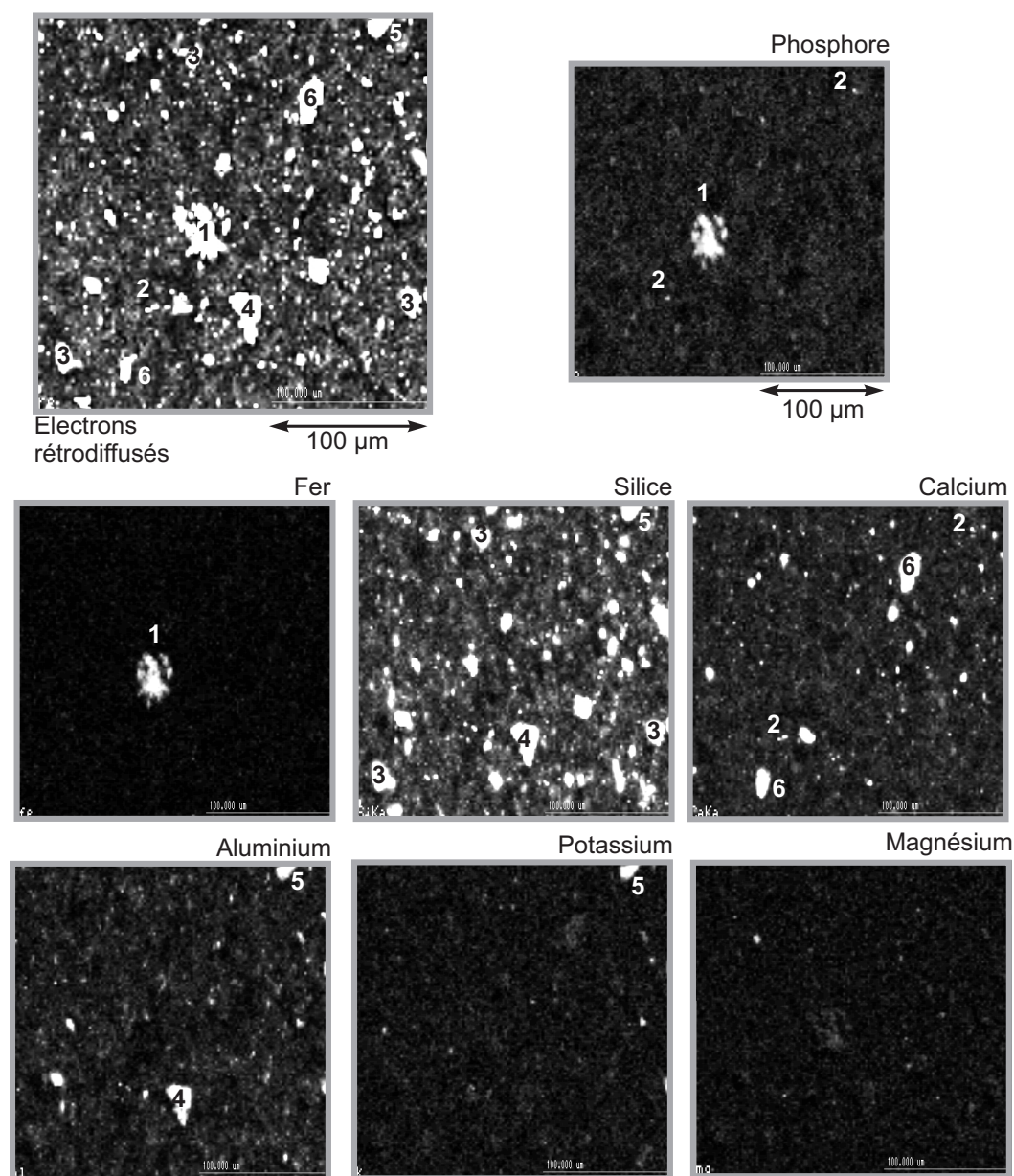


Figure 9.11 – Cartographie de l'échantillon THn798 réalisée par microanalyse X. Le phosphate est associé au fer (1) ou au calcium (2). La boue comporte aussi des minéraux silicatés dont probablement du quartz (3), des argiles (4) et des feldspaths potassiques (5). Les minéraux comportant uniquement du calcium sont sans doute constitués de calcite (6).

Tableau 9.5 – Composition chimiques des minéraux phosphatés dans la boue chaulée de THIVERVAL–GRIGNON (échantillon THc798), résultat de microanalyse X.

n° d'analyse	Formule simplifiée	Minéraux possibles
1	$P_9Ca_{21}Fe_1Al_3Si_4MgO_{60}$	Apatite (?)
2	$P_{17}Fe_{18}Mg_4NaO_{63}$	Alluaudite (?)

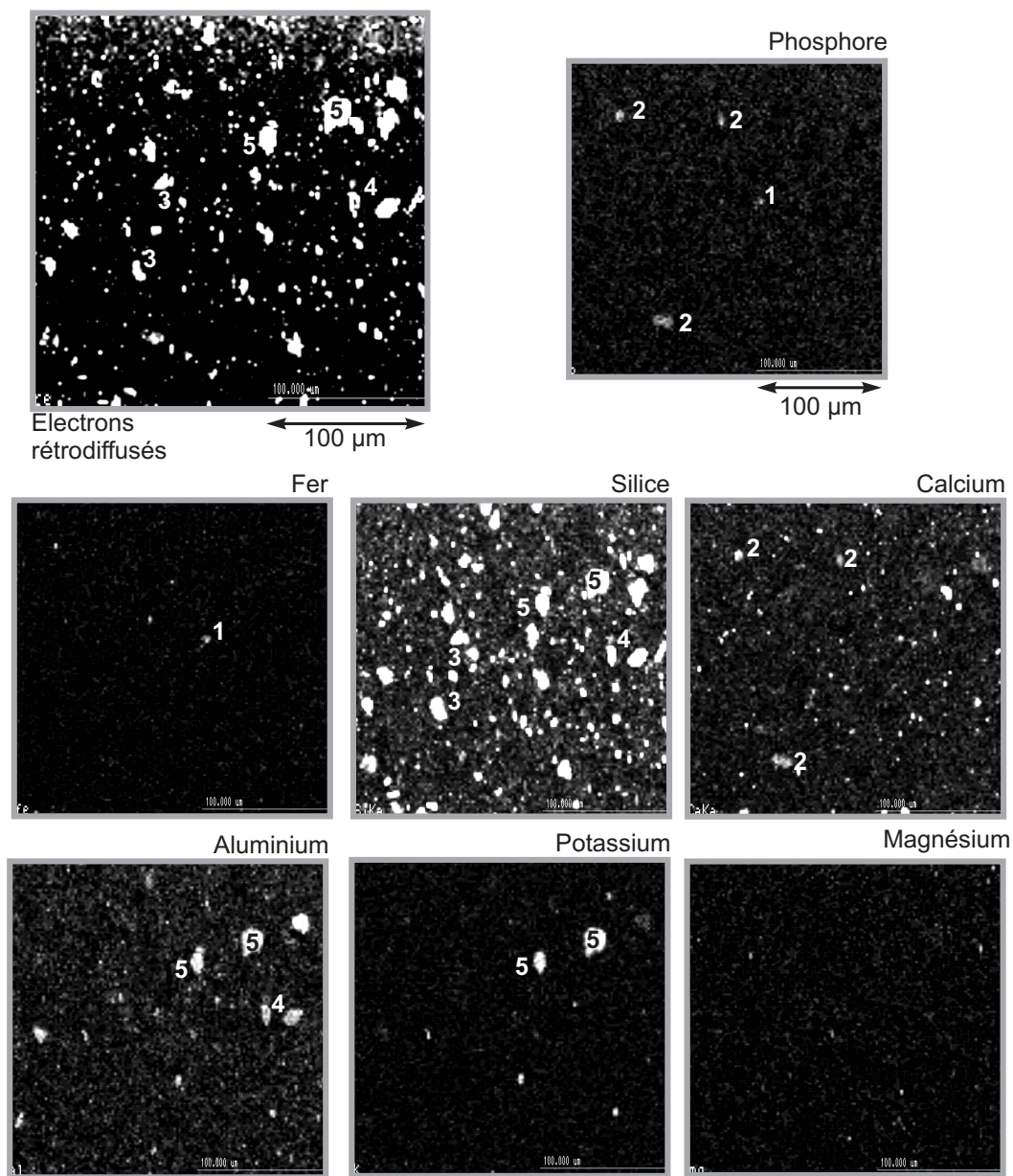


Figure 9.12 – Seconde cartographie de l'échantillon THn798 réalisée par microanalyse X. Le phosphate se retrouve associé au fer (1) ou au calcium (2). De même, la matrice comporte des minéraux silicatés dont probablement du quartz (3) des argiles (4) et des feldspaths potassique (5) ainsi que des minéraux calcaires (6).

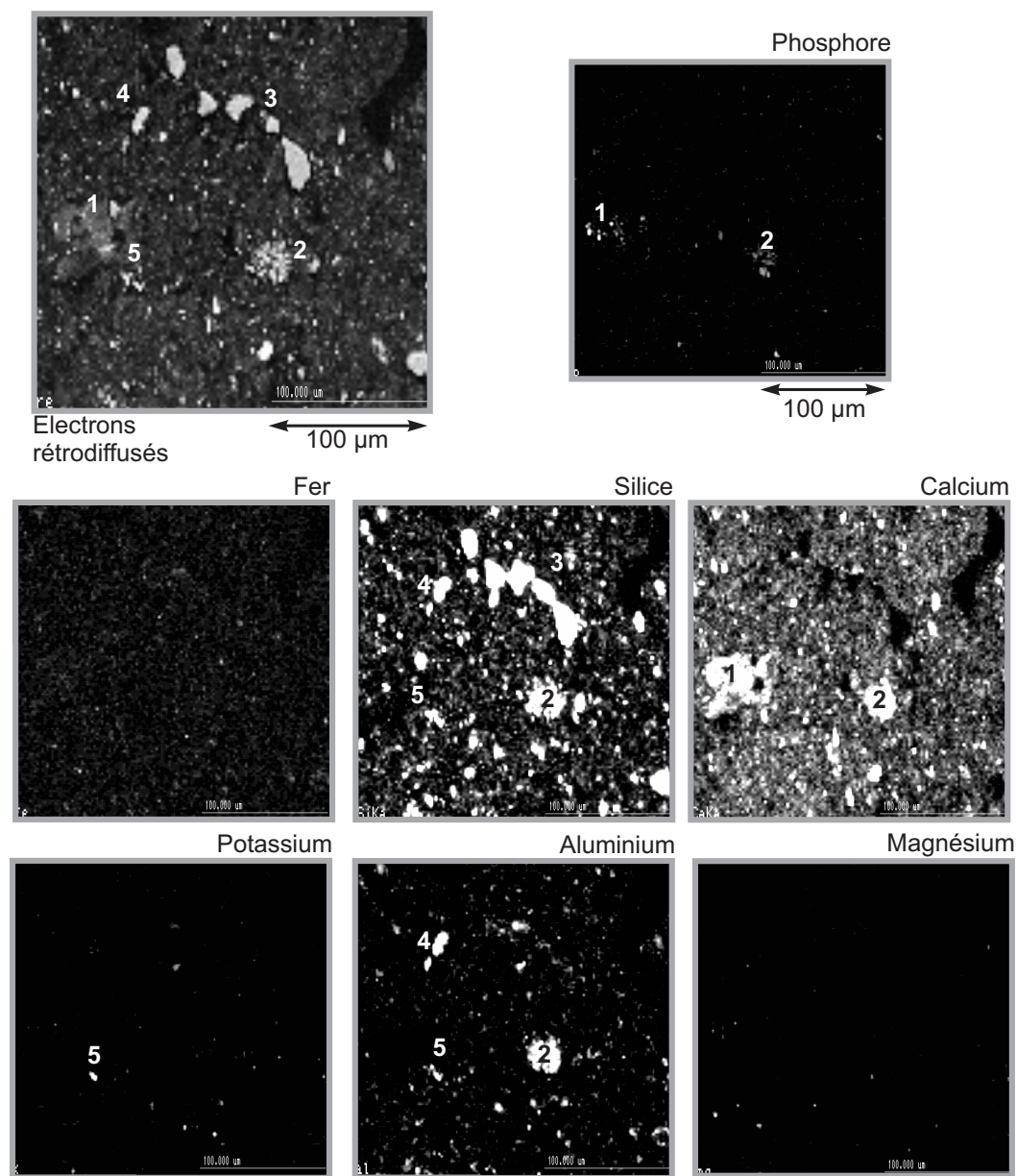


Figure 9.13 – Cartographie de l'échantillon THc798 réalisée par microanalyse X. Le phosphate est essentiellement associé au calcium sous des formes proches de l'apatite (1) ou dans des minéraux comportant aussi de la silice et de l'aluminium (2). La boue comporte aussi des minéraux silicatés dont probablement du quartz (3), des argiles (4) et des feldspaths potassiques (5).

Enfin, l'analyse de ce dernier échantillon par étude de la diffraction des rayons X n'a pas permis d'identifier plus précisément les formes du phosphore. Les éventuels minéraux phosphorés sont masqués par le bruit de fond de la matrice. Les mêmes silicates que dans l'échantillon non chaulé ont été recensés : Quartz, Microcline et Plagioclase. Le calcium prend des formes plus nombreuses : Calcite, Weddellite, Wollastonite et Vatérite.

9.3 Spéciation du phosphore par extractions séquentielles

Le paragraphe 6.3 a permis de présenter le protocole d'extraction employé pour déterminer les principales formes du phosphore des boues (figure 6.1, page 120). Il était aussi l'occasion de rappeler les nombreuses imprécisions inhérentes aux procédures d'extractions sélectives des formes du phosphore. Les résultats qui suivent doivent, par conséquent, être considérés comme des indications et non des quantifications précises des différentes formes du phosphore. Chaque boue a fait l'objet de deux procédures d'extraction selon le même protocole. Les résultats de ces essais sont synthétisés à la figure 9.14. Ils apparaissent relativement similaires d'une répétition à l'autre.

Comme l'indique le paragraphe 6.3.2, le phosphore dit « labile » constitue plutôt une quantification de la mobilité du phosphore. Il ne quantifie pas un compartiment chimique précis. Dans le cas des boues étudiées, le phosphore labile constitue généralement moins de 0,15 % du phosphore total de l'échantillon.

La boue non-chaulée de THIVERVAL comporte du phosphore très labile

La boue non chaulée de THIVERVAL–GRIGNON fait exception à cette règle. Le phosphore labile y représente 2,4 % à 2,7 % du phosphore total. Cette valeur est relativement faible mais comparée à celle des autres échantillons, elle indique cependant une mobilité beaucoup plus importante. Ce résultat tend à montrer que, sans apports de sel de fer ou de chaux, une fraction du phosphore de la boue est présente soit sous forme dissoute dans la solution de la boue, soit faiblement adsorbée sur les particules constitutives du matériau.

Une part variable de phosphore est extraite par le NH_4F . Dans le cas des boues de SAINT BRIEUC, cette fraction reste inférieure à 10 %. Compte tenu de la concentration élevée de ces sous-produits en fer, il n'est pas exclu qu'une part du phosphore ainsi extrait provienne en fait du stock de phosphore adsorbé sur les surfaces d'oxy(-hydro)xydes de fer. Le paragraphe 6.3 rappelle, en effet, les limites du caractère sélectif de ce réactif. Dans le cas des boues de THIVERVAL–GRIGNON, cette

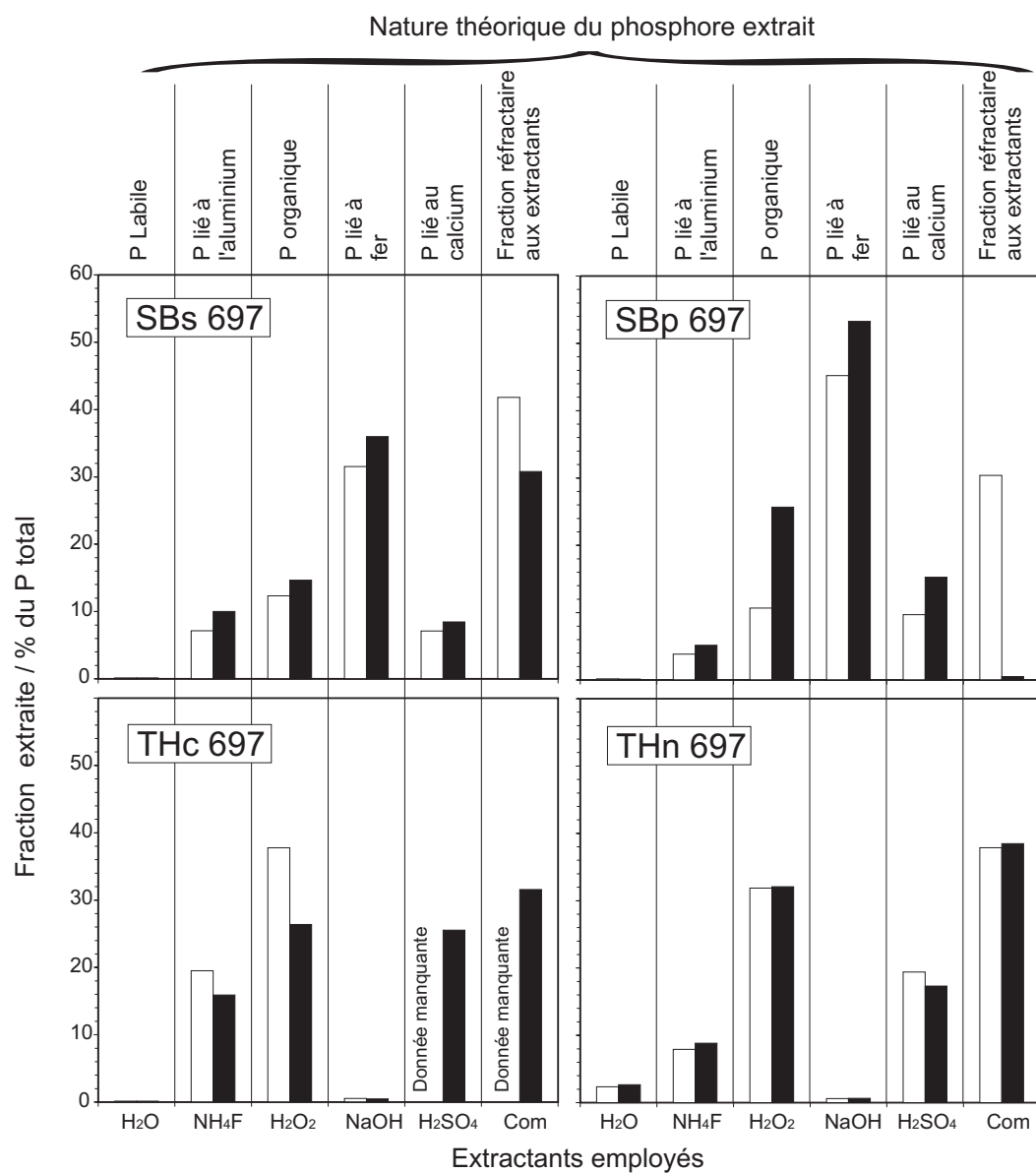


Figure 9.14 – Résultats des extractions séquentielles des formes du phosphore pour chaque type de boue.

fraction correspond environ à 8 % du phosphore pour les boues non chaulées et dépasserait 15 % en présence de chaux. Il est possible que l'augmentation du pH engendrée par la chaux favorise la précipitation de phosphates d'aluminium. Toutefois les valeurs de pH atteintes ici sont très élevées (inférieur à 11), pour ce type de réaction. On notera cependant que l'étude des minéraux phosphatés de l'échantillon THc798 par microanalyse X, fait généralement apparaître des composés complexes comportant de l'aluminium.

Dans l'ensemble des boues, la fraction liée à la matière organique est comprise entre 20 et 30 % du phosphore total.

Pour certains échantillons (SBp798 et THc798), les résultats des deux extractions sont variables. Ce constat souligne un défaut des protocoles d'extraction déjà évoqué au paragraphe 6.3. L'attaque de la matière organique à l'eau oxygénée intervient, en effet, avant l'extraction de la fraction liée au fer et de la fraction liée au calcium. Le phosphore organique ainsi libéré est donc susceptible de se fixer sur des surfaces d'oxy(-hydro)xyde de fer (cas des boues de SAINT BRIEUC) ou de précipiter sous forme de phosphate de calcium. En outre, il est difficile de s'assurer que la minéralisation de la matière organique de ces matériaux est complète. Les boues comportent, on le sait, une part inhabituellement élevée de matière organique. Ces facteurs d'imprécision conjugués suffisent à expliquer la variabilité des résultats obtenus.

En ce qui concerne la fraction extraite à la soude, qui correspond en principe au phosphore lié au fer, les résultats reflètent les caractéristiques du traitement de déphosphatation des stations d'épuration. En effet, dans le cas des boues de SAINT BRIEUC, le phosphore extrait par ce réactif est prédominant : près de 35 % du phosphore total pour l'échantillon SBs798 et plus de 45 % pour l'échantillon SBp798.

En revanche, dans le cas des boues de THIVERVAL-GRIGNON, la soude ne libère qu'une quantité négligeable de phosphore. La microanalyse X a pourtant montré l'existence de quelques phosphates de fer dans les boues de THIVERVAL-GRIGNON. Mais, ainsi que l'indique le paragraphe 6.3, la soude est surtout efficace pour extraire le phosphore adsorbé à la surface des oxy(-hydro)xydes de fer. En revanche, il est possible qu'elle n'ait que peu d'effet sur les phosphates de fer bien cristallisés. Ainsi, elle ne contribuerait pas à libérer le phosphore lié au fer des boues de THIVERVAL-GRIGNON.

La soude affecte surtout le phosphore adsorbé sur les oxy(-hydro)xydes de fer éventuellement d'aluminium
--

Dans la mesure où la soude n'affecte pas les tous minéraux du fer, elle laisse aussi intacte une part importante des phosphates de fer des échantillons de SAINT BRIEUC. Ce serait précisément un élément d'explication en ce qui concerne la fraction très importante du phosphore total qui est comptabilisée dans la fraction « réfractaire » aux réactifs employés.

Si l'hypothèse selon laquelle la soude agit préférentiellement sur le phosphore adsorbé sur les oxy(-hydro)xydes de fer est vérifiée, l'importance des quantités extraites dans le cas des boues de SAINT BRIEUC montre que la déphosphatation par adjonction de sels de fer ne produit pas uniquement des minéraux bien cristallisés. Il est probable que le fer forme aussi des oxy(-hydro)xydes en phase colloïdale. Ces derniers présenteraient une surface spécifique importante, très réactive à l'égard des ions phosphates (cf. § 2.3). On expliquerait ainsi l'importance de la concentration en fer et en phosphore dans la matrice amorphe qui apparaît au MEB, sur l'échantillon SBp798.

Enfin, la fraction associée au calcium traduit en partie les caractéristiques du conditionnement des boues à la station, mais aussi probablement la dureté de l'eau dans la région d'origine des échantillons. Ainsi, cette fraction ne représente en moyenne que 10 % du phosphore total dans le cas des boues de SAINT BRIEUC alors qu'elle atteint 20 % environ dans le cas de l'échantillon THn798 et 25 % dans le cas de l'échantillon THc798. La présence de phosphates de calcium dans les boues de SAINT BRIEUC a déjà été mise en évidence par microanalyse. Dans le cas des boues de THIVERVAL-GRIGNON, il est surprenant que le chaulage n'affecte pas cette fraction du phosphore de façon plus sensible. Toutefois, l'étude au microscope électronique à balayage a montré que, même dans le cas des boues non chaulées de THIVERVAL-GRIGNON, les phosphates de calcium étaient nombreux. Aussi, l'ajout de chaux dans cette boue provoque surtout la précipitation de la part soluble (éventuellement « labile ») du phosphore. Ainsi, l'augmentation de la concentration des phosphates de calcium reste limitée en regard de la fraction existante avant chaulage.

9.4 Synthèse sur la composition des boues

La composition ainsi que la spéciation du phosphore des boues montrent que les procédés utilisés au cours du traitement sont déterminants à l'égard du comportement du phosphore.

Dans les sous-produits issus d'une station biologique qui ne recourt pas à la déphosphatation physico-chimique ou au chaulage, une part importante du phosphore se trouve sous forme diffuse dans la matrice. Celle-ci est en partie constituée de phosphore organique. Toutefois, ces boues comportent une part importante de phosphore « labile »⁶.

L'adjonction de sels de fer favorise la précipitation de phosphates de fer. La fraction de phosphore labile s'en trouve réduite. Cependant, la matrice de la boue comporte encore une concentration élevée en phosphore.

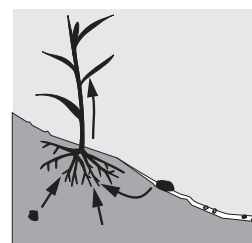
6. Le chapitre 10 montre qu'il est préférable de quantifier la labilité du phosphore plutôt que le phosphore labile

Après le chaulage, en revanche, le phosphore disparaît de la matrice et se concentre dans des phosphates de calcium (apatite). Le phosphore labile de la boue est alors inexistant.

La composition élémentaire des boues et la présence de certains minéraux reflètent les particularités du réseau de collecte, l'assainissement unitaire en particulier. L'intrusion d'eaux pluviales peut engendrer des teneurs plus élevées en oligo-éléments (Pb, Cd, Zn).

Mobilité et bio-disponibilité du phosphore des boues

C^E CHAPITRE est consacré aux résultats des expériences présentées au chapitre 7. Il apporte des données complémentaires quant à la spéciation des boues (interprétation des isothermes d'adsorption). Mais il concerne surtout l'aspect plus dynamique de la libération du phosphore en solution et son corollaire : le caractère assimilable et la bio-disponibilité du phosphore des boues.



Dans ce chapitre, la mobilité du phosphore est définie comme sa propension à être facilement libéré en solution. Pour certains auteurs cette définition s'applique au caractère « labile » du phosphore. Cependant, on évitera ce terme car dans les protocoles chimiques d'analyse, le « phosphore labile » correspond parfois à une définition opérationnelle précise (Moreau, 1997). La mobilité du phosphore des boues conditionne en partie les risques de transfert dans l'environnement.

10.1 Étude de la mobilité du phosphore par le biais d'isothermes de désorption

10.1.1 Cas des boues de Saint Brieuc.

Libération du phosphore dans une solution de NaCl 0,01 M

L'étude de la libération du phosphore dans une solution de NaCl diluée (0,01 M) est illustrée à la figure 10.1, pour les boues de SAINT BRIEUC prélevées en Juillet 1998. Dans le cas de l'échantillon SBp798, les boues employées n'ont pas été séchées avant les expérimentations. Cependant, les résultats de cette expérimentation sont reportés en fonction de la charge de boue exprimée en poids de matière sèche, par souci d'homogénéité.

Les isothermes obtenues avec les boues de SAINT BRIEUC ne se conforment pas au modèles classiques

La teneur en phosphore libéré dans la solution augmente avec la charge solide jusqu'à la limite de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ à 3 g L^{-1} . Ce seuil semble correspondre à un maximum pour les boues séchées comme pour les boues pâteuses. Au delà, la concentration en phosphore de la solution semble se stabiliser voire diminuer légèrement lorsque la charge solide augmente. Pour une même teneur en matière sèche, la concentration en phosphore de la solution est plus élevée dans le cas de boues pâteuses (échantillon SBp798) que dans le cas des boues séchées (échantillon SBs798). Le séchage paraît donc induire une immobilisation partielle du phosphore. Des essais complémentaires ont été réalisés à l'aide de boues séchées, non broyées. Ceux-ci indiquent que la structure en grains limite significativement la fraction de phosphore libérée dans le milieu.

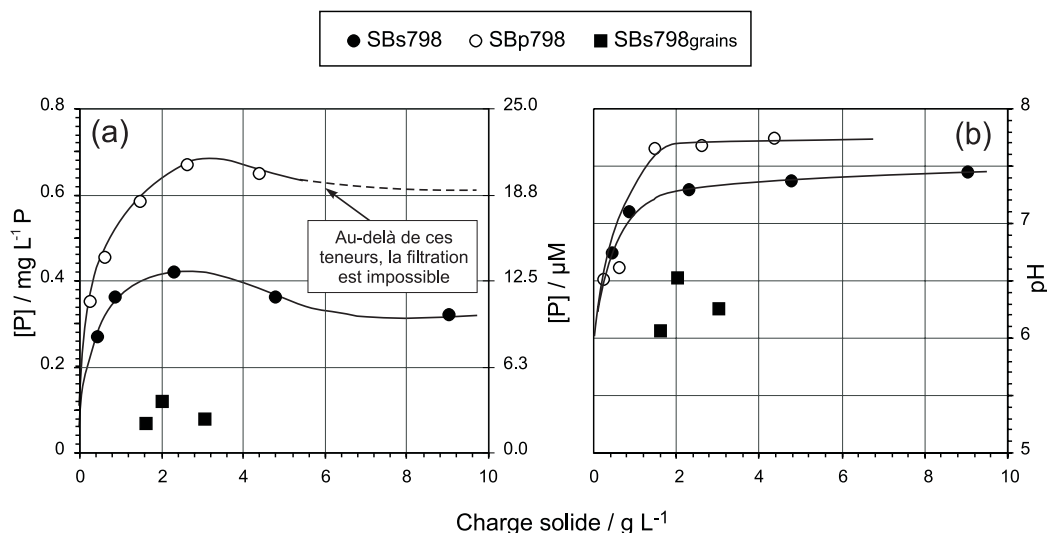


Figure 10.1 – Libération du phosphore (a) et évolution du pH (b) lors de la mise en solution des boues de SAINT BRIEUC. Effet du séchage et de la structure en grains.

La figure 10.1 montre également que la mise en solution de la boue s'accompagne d'une légère alcalinisation du milieu dont le pH initial est légèrement acide (proche de 6). Dans le cas des boues pâteuses, le pH atteint environ 7,7 pour une charge solide de 2 g L^{-1} . Il semble alors se stabiliser pour des charges solides plus importantes. Dans le cas des boues séchées, l'augmentation du pH avec la charge solide est plus progressive. Le pH semble atteindre un palier situé vers 7,5, pour des concentrations supérieures à 5 g L^{-1} . L'alcalinisation est aussi fortement limitée lorsque la boue séchée présente une structure en grains.

Réflexion relative au « phosphore labile ».

L'interdépendance entre la concentration d'ions phosphates en solution et la charge en boue de la solution confirme les réserves émises au paragraphe 6.3.2 quant à la nature du phosphore dit « labile ». On voit, en effet, que la quantification de cette fraction du phosphore dépend des conditions opérationnelles (ratio

échantillon / eau). En fait, la fraction du phosphore total de la boue libérée en solution décroît lorsque la charge solide augmente. La libération de tout phosphore « susceptible de passer en solution » (qui pourrait correspondre à un compartiment de phosphore labile) n'est donc jamais complète.

Pour illustrer cette réflexion, des isothermes successives ont été réalisées à l'aide de la boue pâteuse de SAINT BRIEUC (échantillon SBp798). Pour cela, après chaque « extraction », la fraction solide séparée par filtration, est remise en solution dans un nouveau volume. Les résultats de cet essai, obtenus pour deux charges solides ($1,20$ et $2,42 \text{ g L}^{-1}$) sont illustrés à la figure 10.2. Ils indiquent que chaque extraction donne lieu à une nouvelle libération de phosphore. Cependant, la quantité extraite diminue progressivement.

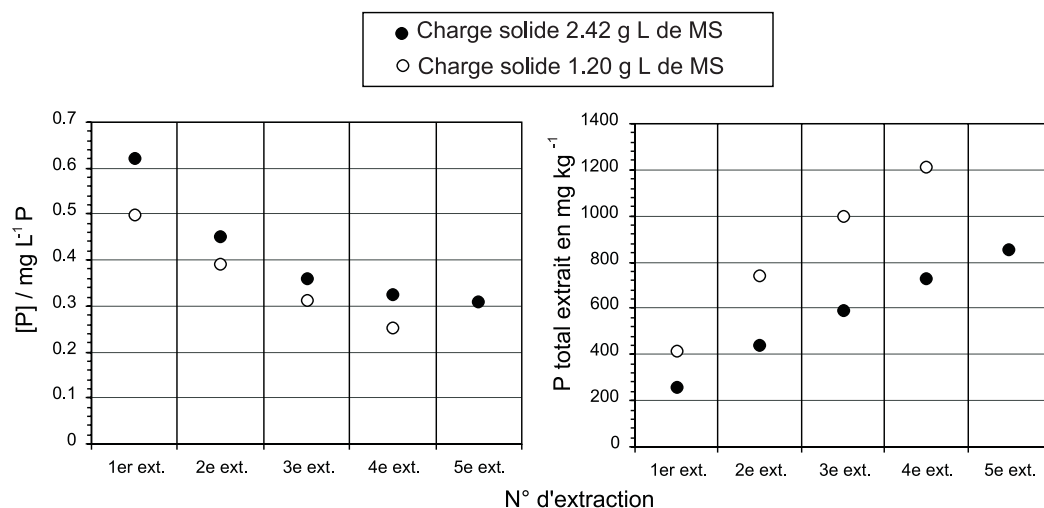


Figure 10.2 – Essais d'extractions successives du phosphore « labile » des boues de SAINT BRIEUC (SBp798) pour deux charges solides ($1,20$ et $2,42 \text{ g L}^{-1}$). Présentation des concentrations de phosphore dissous mesurées dans l'eau et des quantités cumulées de phosphore extrait.

A ce stade, on ne peut pas affirmer que les isothermes obtenues reflètent des phénomènes de désorption. En effet, ainsi que l'évoque le paragraphe 3.3.1, certains auteurs dont Sposito (1984), montrent que des courbes similaires à des isothermes de désorption peuvent être obtenues lors de phénomènes de précipitation.

Cependant, nous avons cherché par calcul itératif, à déterminer les valeurs des paramètres d'une isotherme de Langmuir qui permettraient de représenter ces données. La comparaison des données et de l'ajustement est présentée à la figure 10.3, pour la boue SBp798. Le calcul réalisé prend en compte la quantité de phosphore initialement adsorbé dans l'échantillon Γ_i . L'isotherme obtenue ne reproduit pas la légère diminution des teneurs observée dans le cas des charges solides supérieures à 5 g L^{-1} . Dans l'hypothèse où la libération du phosphore est effectivement contrôlée par des phénomènes de désorption, cette limite de l'ajustement n'est pas surprenante. Le paragraphe 3.3.1 rappelle, en effet, que ce type les modèles semi-empiriques tels que celui de Langmuir ne peuvent rendre compte de l'interdépen-

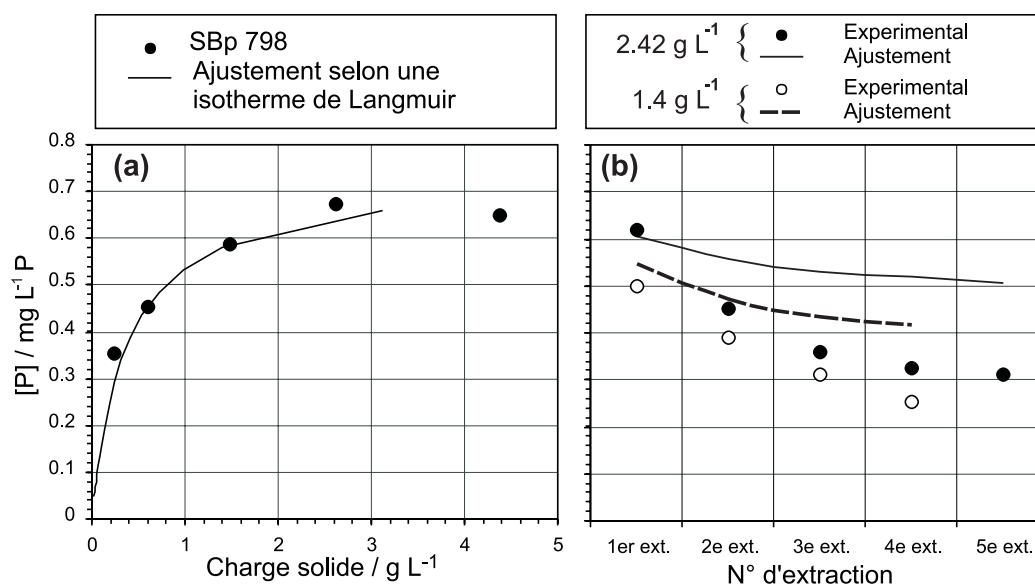


Figure 10.3 – Ajustement des données expérimentales obtenues avec la boue SBp798 à une isotherme de Langmuir (a). Utilisation des paramètres obtenus pour simuler l'effet de désorptions successives (b).

dance entre la désorption et les conditions du milieu.

Les résultats de l'ajustement ont ensuite été employés pour simuler l'effet d'une désorption. Pour cela, l'équation ?? est traduite comme suit :

$$K_{ads}[A]^2 + [A](K_{ads}m(\Gamma_{max} - \Gamma_i) + 1) - m\Gamma_i = 0 \quad (10.1)$$

où Γ_{max} est le nombre de sites d'adsorption par unité de masse d'adsorbant et $[A]$ la concentration d'adsorbat dans la solution pour une charge en boue m . La concentration $[A]$ est obtenue par le calcul de la racine positive de l'équation. En dépit des limites de l'ajustement à une isotherme de Langmuir, la simulation reflète en partie la diminution des concentrations après chaque extraction. En fait, la diminution des concentrations expérimentales est plus rapide que celle des concentrations simulées.

Notons qu'un tel résultat serait difficile à justifier dans l'hypothèse d'un contrôle des teneurs en solution par des phénomènes de dissolution. En effet, le pH observé à chaque extraction est constant. Aussi, la dissolution d'une espèce minérale devrait, en effet, se traduire d'une extraction à l'autre, par des teneurs assez constantes correspondant au produit de solubilité de l'espèce.

Aspect cinétique de la libération du phosphore.

L'aspect cinétique de la libération du phosphore des boues de SAINT BRIEUC a été étudié en interrompant le mélange entre la boue et la solution au cours de différents essais réalisés avec des charges solides identiques (2,4 g L⁻¹). Les résultats de cette expérience sont illustrés à la figure 10.4. Notons que cette analyse se limite

Les teneurs en P mesurées lors d'extractions successives, semblent illustrer un mécanisme de désorption.

à des phénomènes relativement rapides. Le paragraphe 3.3.6 a montré, en effet, que la libération du phosphore des sols pouvait faire intervenir des phénomènes de diffusion à l'état solide perceptibles à l'échelle du mois (Van der Zee et Van Riemsdijk, 1988; Freese *et al.*, 1995b,a). Dans le cas des boues, l'étude de la libération lente du phosphore se heurte à des difficultés expérimentales en raison notamment de l'évolution rapide des conditions du milieu sous l'effet de l'activité biologique. Dans le cas des boues pâteuses (échantillonnées en sortie de centrifugation), la concentration maximum (état stationnaire) est atteinte après environ 30 min de contact. Dans le cas des boues séchées (échantillon SBs798), l'état stationnaire n'est atteint qu'après environ 4 heures. Ainsi, le séchage des boues limite aussi la mobilité (éventuellement l'accessibilité) du phosphore susceptible d'être libéré en solution.

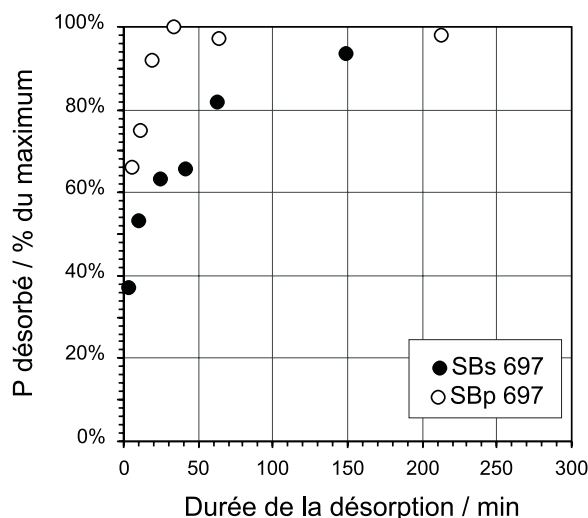


Figure 10.4 – Cinétique de libération du phosphore des boues de SAINT BRIEUC. Ces résultats ont été obtenus pour des charges solides de $2,4 \text{ g L}^{-1}$.

Effet du pH et de la force ionique de la solution.

L'effet d'un pH alcalin ainsi que les conséquences de la force ionique de la solution sont illustrés à la figure 10.5. La quantité de phosphore libérée lors des isothermes réalisées à pH 8,5 (tamponné à l'aide de NaHCO_3) est très supérieure à celle observée pour un pH proche de la neutralité. La relation qui lie la concentration dans la solution à la charge solide est linéaire dans la gamme de charges solides testées. Dans le cas des boues pâteuses (SBp798), la pente de la droite de corrélation est un peu plus importante que dans le cas des boues séchées (SBs798). Comme l'évoque le paragraphe 7.1, ces expériences de désorption utilisent le réactif préconisé pour calculer le phosphore assimilable selon la méthode Olsen *et al.* (1954). Cependant, dans le cas des boues de station d'épuration, la filtration d'une solution à 50 g L^{-1} est techniquement très difficile (notamment dans le cas des boues

Le phosphore « Olsen » des boues de SAINT BRIEUC est $1,9 \text{ mg g}^{-1}$ (6,3% du P total) et $1,5 \text{ mg g}^{-1}$ après séchage.

pâteuses). On peut cependant estimer le phosphore assimilable par extrapolation des droites de corrélation, ce qui revient à considérer les pentes des droites si l'on souhaite exprimer le phosphore assimilable en 3 mg g^{-1} :

- dans le cas de la boue SBs798, le « phosphore Olsen » atteint ainsi $1,5 \text{ mg g}^{-1}$;
- pour l'échantillon SBp798 il est de $1,9 \text{ mg g}^{-1}$.

La relation linéaire observée entre la charge de boue et le phosphore libéré peut s'expliquer par la dissolution totale d'une phase minérale de la boue ou la désorption complète d'une espèce adsorbée. En effet, dans le paragraphe 9.3 relatif aux extractions séquentielles des formes du phosphore, l'hypothèse de la désorption d'une fraction de phosphore lié aux oxy(-hydro)xydes avait déjà été évoquée pour interpréter l'action de la soude. L'apport de NaCl accroît la libération du phos-

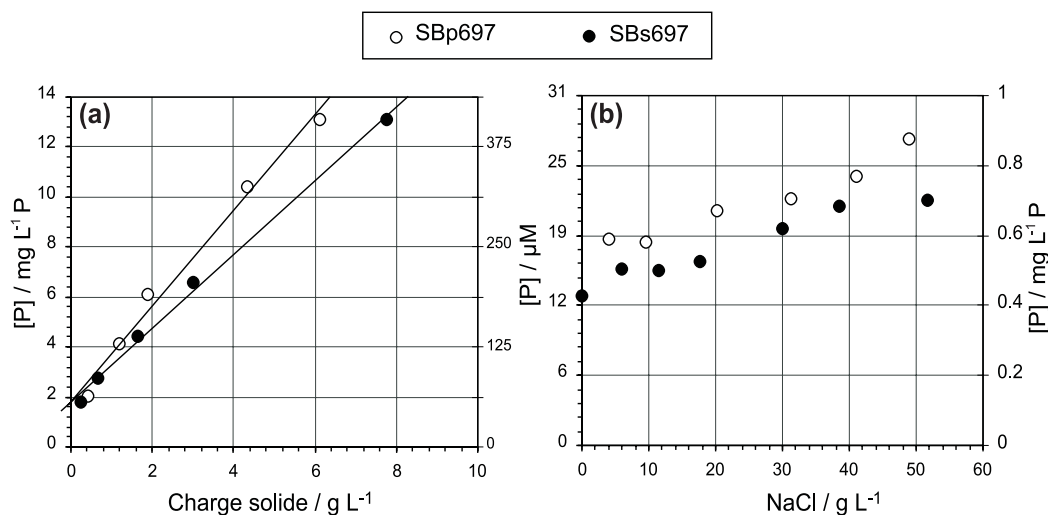


Figure 10.5 – Libération du phosphore des boues de SAINT BRIEUC à pH alcalin (a). Effet de la force ionique de la solution sur les quantités de phosphore libérées pour une charge solide de $2,4 \text{ g L}^{-1}$ (b).

phore des deux échantillons de boue de SAINT BRIEUC. On notera toutefois, que cet effet est sensible pour des teneurs en sels très élevées. Ce constat peut traduire une diminution de l'activité du phosphore en solution avec l'augmentation de la force ionique. Il peut aussi s'interpréter comme la substitution de l'ion H_2PO_4^- par l'ion Cl^- dans le cas d'ions adsorbés de façon non spécifique (complexes de sphère externe).

L'effet de la force ionique semble montrer l'existence de phosphore adsorbé de façon non spécifique dans la boue

10.1.2 Cas des boues issues de déphosphatation biologique (Saint Briec et Laon)

Boues chaulées de Thiverval-Grignon

Dans le cas des boues chaulées de SAINT BRIEUC (échantillon THc798), l'essai de désorption à l'aide d'une simple solution de NaCl 0,01M a montré une absence

de libération de phosphore décelable, pour des charges en boues comprises entre 0 et 15 g L^{-1} . En revanche, comme le montre la figure 10.6, l'apport de boue s'accompagne d'une alcalinisation spectaculaire de la solution. On verra que les pH obtenus avec des boues non chaulées, sont moins élevés. L'alcalinisation traduit évidemment l'effet du chaulage. L'absence de quantité décelable de phosphore confirme les résultats de l'étude au microscope électronique à balayage : le phosphore de la boue est immobilisé sous forme de phosphates de calcium, qui sont insolubles dans ces gammes de pH.

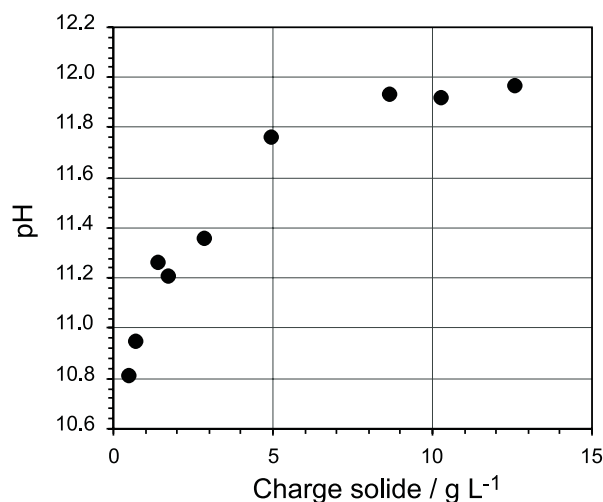


Figure 10.6 – Évolution du pH de la solution lors d'un mélange avec les boues chaulées de THIVERVAL-GRIGNON (Echantillon THc798).

Cas des boues non-chaulées, libération du phosphore dans une solution de NaCl non-chaulée

Les boues non chaulées de THIVERVAL-GRIGNON et les boues de LAON sont issues de traitements analogues et se distinguent surtout par leur siccité. Lors d'une mise en solution, elles libèrent une quantité de phosphore proportionnelle à la charge solide apportée (figure 10.7).

Les concentrations de phosphore de la solution sont très élevées en regard des résultats obtenus avec les boues de SAINT BRIEUC. Dans le cas de l'échantillon THn798, la quantité de phosphore ainsi libéré atteint $1,9 \text{ mg g}^{-1}$ (pente de la droite de corrélation). Elle est 10 fois plus importante pour l'échantillon LAI398 : $18,6 \text{ mg g}^{-1}$.

La relation linéaire entre le phosphore libéré et la charge en boue dans la solution peut s'interpréter comme l'effet de la dissolution d'une espèce minérale très soluble aux pH considérés. Cependant la siccité des boues de LAON n'atteint que 23 g L^{-1} .

Dans le cas des boues non chaulées de THIVERVAL–GRIGNON et de LAON, une part du phosphore très labile est probablement déjà dissous dans la solution de l'échantillon

Une espèce très soluble serait, par conséquent, déjà dissoute dans la fraction liquide de la boue.

En fait, il est probable que les concentrations en phosphore libérées dans la solution reflètent en fait la dilution du phosphore initialement présent dans la « solution de la boue » (la fraction liquide du produit). Ainsi, une part de la disparité observée entre les quantités de phosphore libérées par les boues de THIVERVAL–GRIGNON et celles de LAON s'explique-t-elle par la différence de teneur en eau entre les échantillons.

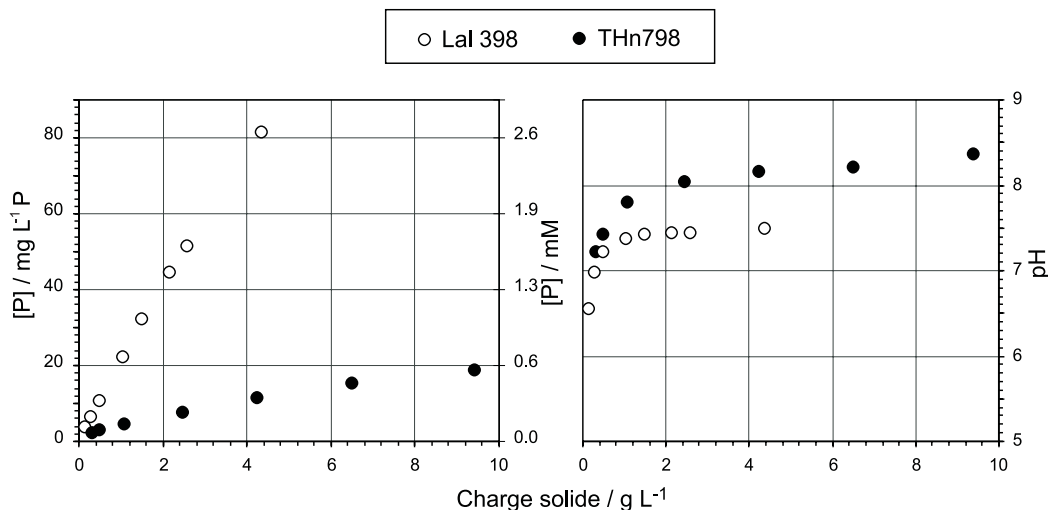


Figure 10.7 – Libération du phosphore et évolution du pH lors de la mise en solution de boues non chaulées de THIVERVAL–GRIGNON et des boues de LAON.

Aspect cinétique

Pour les échantillons THn798 et LAl398, il n'est pas possible de tracer une courbe reflétant la cinétique de libération du phosphore, car la concentration maximum semble atteinte dès le début du mélange. Il est difficile d'apprécier la composition du mélange pour des temps de contact inférieurs à 30 s. C'est en effet, la durée nécessaire pour prélever le mélange boue/solution et surtout le filtrer. Cependant, la libération immédiate ou quasi immédiate du phosphore de la boue corrobore l'hypothèse d'une dilution d'une part de phosphore déjà présent en solution dans la boue.

Effet de la présence de bicarbonate, influence de la force ionique de la solution.

En présence de NaHCO_3 , la libération du phosphore des boues de LAON n'est pas affectée (figure 10.8). Elle se conforme à la relation linéaire avec la charge de boue observée avec une solution de NaCl 0,01M. Dans le cas des boues de

THIVERVAL–GRIGNON (échantillon THn798), la pente de la droite de corrélation est plus élevée.

Comme pour les boues de SAINT BRIEUC, la pente des droites de corrélation nous permettent de calculer le phosphore assimilable selon la méthode Olsen *et al.* (1954). Il atteint $4,4 \text{ mg g}^{-1}$ pour l'échantillon THn798 et $20,1 \text{ mg g}^{-1}$ dans le cas de la boue Lal398. Cette dernière valeur représente environ 75 % du phosphore total de l'échantillon.

L'influence de la force ionique de la solution n'apparaît pas très clairement. Toutefois, les fortes concentrations en NaCl semblent favoriser une libération plus importante du phosphore. Ce résultat peut s'interpréter comme pour les boues de SAINT BRIEUC par la variation de l'activité du phosphore dans la solution et/ou par l'adsorption compétitive de Cl^- .

Dans des boues non chaulées de déphosphatation biologique, le phosphore « Olsen » atteint $4,4 \text{ mg g}^{-1}$ (produit pâteux) à $20,1 \text{ mg g}^{-1}$ (produit liquide).

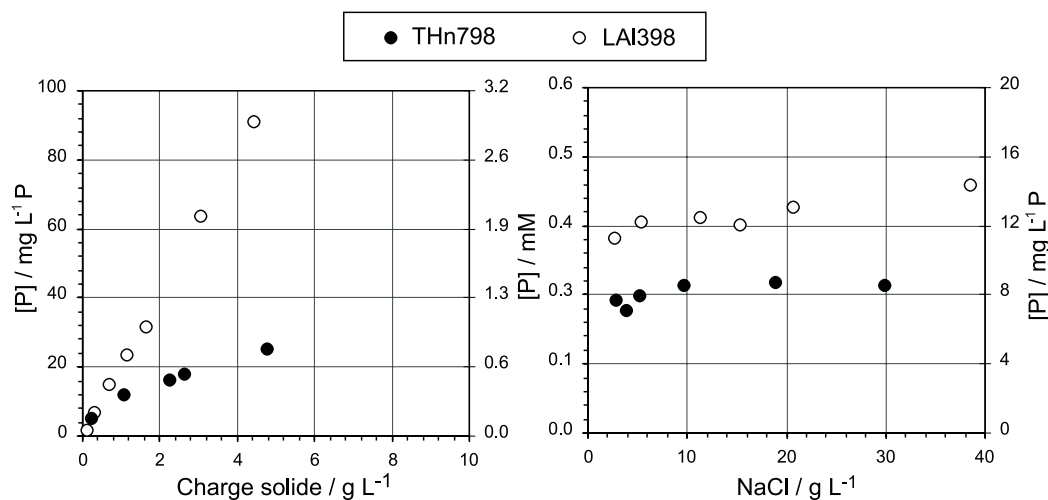


Figure 10.8 – Influence du bicarbonate de soude sur la libération du phosphore des boues (a). Effet de la force ionique sur la libération du phosphore pour une concentration en boue de $0,57 \text{ g L}^{-1}$ pour l'échantillon Lal398 et $2,2 \text{ g L}^{-1}$ pour l'échantillon THn298 (b).

10.2 Étude de la cinétique de dilution isotopique de ^{32}P

10.2.1 Discussion sur les notions de phosphore assimilable et bio-disponible

Les méthodes d'estimation du phosphore assimilable se fondent sur des mécanismes physico-chimiques : dissolution ou désorption du phosphore du sol, échange de phosphore marqué dans un processus d'équilibre chimique (cf. § 3.4). Cependant, les travaux les plus récents relatifs à l'altération des minéraux accordent un rôle croissant aux processus biotiques. Ainsi Bennett *et al.* (1998) ont mis en évidence par microscopie électronique à balayage, la dissolution par des bactéries, de

feldspaths riches en phosphore. De même Banfield *et al.* (1999) observent un phénomène identique sur des cristaux d'apatites. Ils ont aussi observé la colonisation d'un cristal d'apatite par un mycélium mycorhizien. Ils montrent, en outre, que dans un profil d'altération, l'abondance des bactéries est corrélée avec l'absence de reprécipitation de phosphates secondaires. Ceux-ci seraient prioritairement dissous par les microorganismes. Ainsi, le phosphore apparaît comme le facteur limitant la croissance des populations de bactéries qu'ils étudient. La dissolution des minéraux permet aux bactéries d'assurer leurs besoins en phosphore.

Dans ces exemples, le phosphore est transféré d'une phase réputée non disponible pour les plantes à la fraction du phosphore organique. Cette dissolution des minéraux est naturellement favorisée par la carence de formes plus accessibles aux bactéries.

Ainsi, on est tenté de considérer que toutes les formes du phosphore d'un sol sont susceptibles d'être rendues assimilables pour la plante. Elles sont donc « bio-disponibles ». Mais, les formes les moins facilement accessibles ont plus de chances de devenir utilisables pour les végétaux, dans les milieux carencés en phosphore facilement « assimilable ».

Les méthodes classiques quantifient le phosphore assimilable et non le phosphore « bio-disponible ». Elles négligent aussi l'aspect cinétique de la libération du phosphore.

Par ailleurs, les mécanismes d'acquisition du phosphore évoqués au paragraphe 3.4.1 montrent que la croissance de la plante n'est pas seulement limitée par la quantité de phosphore libéré dans le milieu, mais plutôt par la cinétique de libération du phosphore. La libération du phosphore dans la solution du sol doit, en effet, compenser le prélèvement actif des racines et des mycorhizes. Or, ce prélèvement est important lors des périodes de croissance de la plante puisqu'il peut atteindre $2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ j}^{-1} \text{ P}$ (Sommelier *et al.*, 1996). Il nous semble donc que plus que le caractère « bio-disponible » du phosphore, il convient d'apprécier le caractère rapidement bio-disponible du phosphore ou la « bio-disponibilité cinétique » du phosphore.

Ainsi, toutes les formes du phosphore peuvent être considérées comme bio-disponibles. La bio-disponibilité du phosphore est plutôt une caractéristique traduisant la rapidité de la mise à disposition pour les plantes : c'est une propriété plus ou moins importante de toutes les formes du phosphore. Il est donc illusoire de vouloir définir un stock de phosphore bio-disponible. Les méthodes destinées à estimer le phosphore assimilable ou bio-disponible fournissent en fait une indication plus ou moins pertinente de la « bio-disponibilité ».

10.2.2 Regard critique sur le « modèle compartimental » et l'expression de $r_s(t)$

Remarques générales

L'approche proposée par Fardeau et Jappé (1976) est conforme à une « conception cinétique » de la bio-disponibilité du phosphore. En effet, le phosphore bio-disponible y est défini pour une durée d'échange qui intègre la notion de rapidité de libération du phosphore. Cette approche s'est avérée un outil agronomique pertinent

(Fardeau *et al.*, 1988; Sen Tran *et al.*, 1988; Frossard *et al.*, 1994a).

Cependant, dans les travaux présentés ici, l'estimation de la bio-disponibilité est partiellement détournée de sa vocation agronomique. On s'intéresse notamment à l'impact potentiel d'un sédiment sur l'eutrophisation des eaux continentales. Dans cette perspective, quelques réserves doivent être faites :

- La méthode de dilution isotopique ne tient pas compte des processus biologiques qui peuvent conduire à la libération du phosphore initialement séquestré sous une forme minérale qui n'est pas accessible à l'échange isotopique. A ce titre, elle reflète plutôt le caractère assimilable du phosphore que son caractère bio-disponible. Cette remarque est importante car dans les boues comme dans les sédiments des rivières, l'activité biologique intense peut modifier la stabilité des minéraux, par exemple, lors du passage à des conditions réductrices ainsi que l'évoque le paragraphe 3.3.6.
- Le choix de paramètres significatifs tels que le phosphore isotopiquement échangeable en 1 min, 1 jour, 3 mois ou 1 an se fonde sur le cycle végétatif annuel des plantes cultivées. Il est inadapté au cycle plus court du phytoplancton.

La signification des compartiments définis à partir du « phosphore isotopiquement échangeable au temps t »

Par ailleurs, les quantités $E_{Pie}(1\text{min})$, $E_{Pie}(1\text{jour}) - E_{Pie}(1\text{min})$, $E_{Pie}(3\text{mois}) - E_{Pie}(1\text{jour})$ sont parfois désignées comme des « pools » ou « compartiments » de phosphore. Cette dénomination pourrait accréditer l'idée que ces quantités correspondent à des compartiments chimiques distincts du phosphore du sol. Cette impression est d'ailleurs renforcée par la « représentation compartimentale mamelonnée » préconisée par Fardeau (1993).

En fait, il faut souligner que l'équation 3.49 (page 75) ne constitue qu'une définition opérationnelle d'une quantité de phosphore « virtuelle ». L'égalité des activités spécifiques de la solution et d'un compartiment chimique de phosphore n'est atteinte qu'après un temps d'échange suffisamment long. On ne peut pas considérer qu'à un temps t quelconque, un ensemble homogène d'ions phosphates présentent effectivement la même activité spécifique que celle de la solution.

L'analogie entre la dilution isotopique et un phénomène de diffusion¹ permet d'illustrer ce propos. Celle-ci est présentée à la figure 10.9. Dans ce schéma qui représente deux récipients en contact emplies d'une solution, on considère que seul le récipient de gauche (g) est accessible à l'expérimentateur. Ce compartiment s'apparente à la solution dans le cas d'une expérience de dilution isotopique. On s'intéresse à un ion qui pourrait être le phosphore. A $t = 0$ un marquage des ions du compartiment (g) est réalisé. Après un temps $t = t_{1/2}$ la proportion des ions marqués du

Les compartiments définis pour décrire la cinétique d'échange de ^{32}P n'ont pas de signification physique et sont mal adaptés à l'estimation du risque vis à vis de l'eutrophisation.

1. Fardeau (1981) indique que l'équation traduisant la cinétique de dilution isotopique peut refléter un phénomène de diffusion. On sait aussi que certains auteurs invoquent la diffusion à l'état solide pour expliquer les formes des isothermes d'adsorption (Sparks, 1986).

compartiment (g) a diminué de moitié. Si l'on utilise la relation 3.49 pour définir un compartiment de phosphore « isotopiquement échangeable » en un temps $t_{1/2}$, on obtient une quantité $E_{Pie}(t_{1/2})$ d'ions double de celle du compartiment (g), en grisé sur la figure 10.9. Mais, on voit que cette quantité n'a pas de signification physique :

- La part du compartiment (d) incluse dans cette quantité $E_{Pie}(t_{1/2})$ ne présente pas une activité spécifique égale à celle du compartiment (g).
- En outre, dans la mesure où des ions marqués ont migré dans la totalité du compartiment (d), on peut considérer que tous les ions du compartiment (d) sont potentiellement échangeables au temps $t_{1/2}$. Simplement, la probabilité d'échange décroît avec la distance séparant l'ion du compartiment (g).

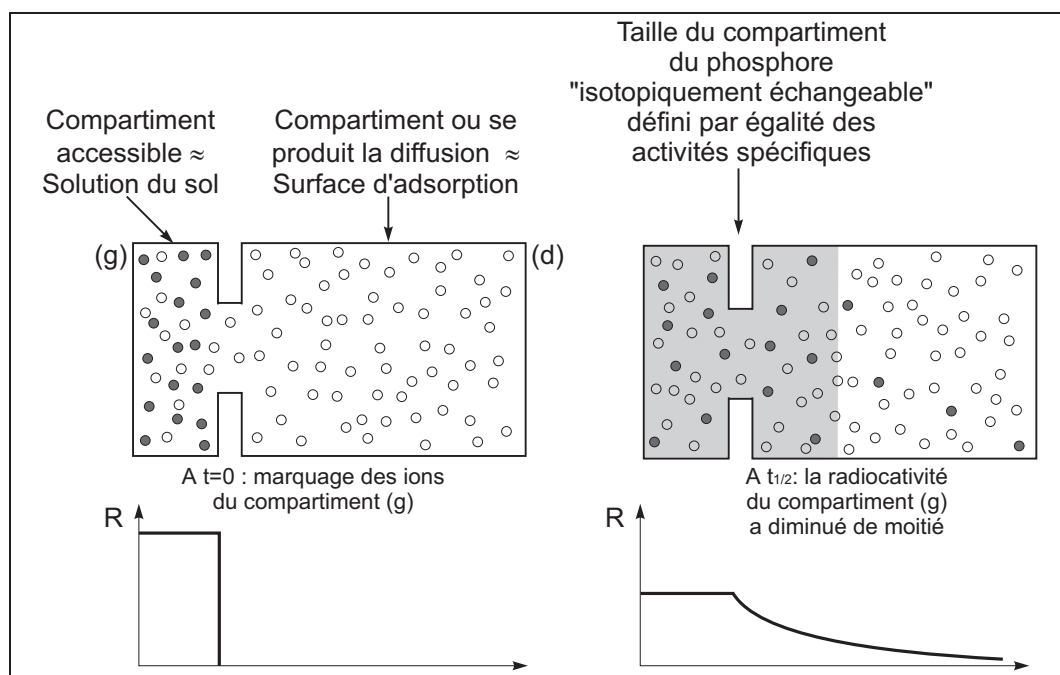


Figure 10.9 – Illustration de la dilution isotopique par analogie avec la diffusion d'ions marqués, entre deux compartiments (g) et (d) remplis d'une solution.

Cette réflexion s'applique au cas de l'adsorption sur une surface : si les ions adsorbés ont la même énergie et sont tous accessibles, ils sont tous potentiellement échangeables dès le début de l'échange.

Enfin, dans la mesure où les quantités de phosphore « isotopiquement échangeables » définies pour différentes durées conventionnelles ne reflètent pas nécessairement une réalité physique, il n'est peut être pas justifié de faire apparaître des échanges entre la solution du sol et tous les compartiments du modèle « mameilaire » illustré à la figure 3.8. En fait, une telle représentation semble même en désaccord avec les travaux de Barrow (1983); Sparks (1986); Van Riemsdijk *et al.* (1984); Van der Zee et Van Riemsdijk (1991). On a vu, en effet, au paragraphe 3.3.6 que l'adsorption du phosphore sur les surfaces minérales pouvait être suivie d'une

diffusion lente à l'état solide au sein des particules. Cette diffusion peut participer à la cinétique de décroissance d'ions ^{32}P en solution. Cependant, elle concerne un « compartiment » qui n'est pas directement en contact avec la solution. Les échanges entre la solution et les ions qui diffusent dans les particules minérales se font par l'intermédiaire d'un troisième compartiment : celui des ions adsorbés à la surface.

Discussion sur les expressions $r(t)$

Comme l'explique le paragraphe 3.4.5, l'interprétation des résultats des cinétiques d'échange isotopique est fondée sur l'évolution de $r_s(t)$, la radioactivité de la solution. Rappelons que $r_s(t)$ est une valeur corrigée de la décroissance radioactive naturelle par désintégration. Sa diminution ne reflète que la dilution de la radioactivité dans un stock de phosphore supérieure à celui de la solution. L'évolution de $r_s(t)$ permet la définition du phosphore isotopiquement échangeable au temps t suivant l'équation 3.49 (page 75). L'équation simplifiée souvent employée pour décrire la décroissance exponentielle de la radioactivité de la solution est la suivante (Fardeau *et al.*, 1988; Sen Tran *et al.*, 1988; Frossard *et al.*, 1996a; Morel *et al.*, 1996):

$$\frac{r_s(t)}{r_s(0)} = \frac{r_s(1)}{r_s(0)} t^{-n} \quad (10.2)$$

où $r_s(0)$ est assimilé à la radioactivité dans la solution au temps 0 (c'est en fait la quantité totale de radioactivité introduite, parfois notée R); $r_s(1)$ est la radioactivité de la solution après une minute (pour un temps t exprimé en minutes) et n est un paramètre ajustable.

D'un point de vue pratique, il est difficile de réaliser des mesures de radioactivité pour un temps de réaction inférieur à la minute. De plus, l'injection est effectuée dans une solution mélangée vigoureusement. La diffusion de la radioactivité dans la solution est donc très rapide. On peut donc considérer, en première approche, que les observations réalisées pour des temps supérieurs à la minute ne reflètent que les échanges entre la solution et la fraction solide du mélange et ne sont pas limitées par la diffusion dans la solution. En d'autres termes, les points expérimentaux sont représentatifs de ce que l'on aurait pu obtenir si, au temps $t = 0$, la radioactivité introduite avait été répartie de façon homogène dans toute la solution. On devrait alors avoir :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{r_s(t)}{r_s(0)} = 1 \quad (10.3)$$

Or l'équation 10.2 diverge pour temps $t \rightarrow 0$.

Par ailleurs, après un temps de mélange infini, la radioactivité de la solution devrait atteindre une valeur d'équilibre, le rapport $r_s(\infty)/r_s(0)$ étant alors proportionnel au rapport entre la quantité Q_s d'ions phosphates dans la solution et Q_t , la

quantité totale de phosphore impliquée dans cet échange permanent. C'est ce que montre l'équation générale 3.48, page 74. Or, si l'on applique l'équation 10.2, on a : $\lim_{t \rightarrow \infty} (r_s(t)/r_s(0)) = 0$. En fait, pour de nombreux sols, il s'agit d'une approximation justifiée car Q_t est très supérieur à Q_s . Cependant, le ratio Q_s/Q_t a toujours une valeur limite non nulle : Q_s/Q_T , où Q_T est la quantité totale de phosphore de l'échantillon.

En fait, dès 1976, Fardeau et Jappé ont proposé une formule plus détaillée qui permet de tenir compte de la radioactivité de la solution après un temps de mélange suffisamment long :

$$\frac{r_s(t)}{r_s(0)} - \frac{r_{eq}}{r_s(0)} = \frac{r_s(1)}{r_s(0)} \left(t + \left(\frac{r_s(1)}{r_s(0)} \right)^{1/n} \right)^{-n} \quad (10.4)$$

où r_{eq} est la radioactivité de la solution à l'état stationnaire, soit $r_s(\infty)$. Cette expression permet d'écrire $\lim_{t \rightarrow \infty} (r_s(t)/r_s(0)) = r_{eq}/r_s(0)$. En revanche, pour $t = 0$, l'équation 10.4 conduit à l'égalité suivante : $1 - r_{eq}/r_s(0) = 1$ ce qui revient à poser $r_{eq} = 0$.

Les équations empiriques qui décrivent la cinétique d'échange de ^{32}P ne s'appliquent pas aux limites

Les équations 10.2 et 10.4 sont donc des approximations. Elles permettent de reproduire fidèlement les points expérimentaux pour des temps d'échange compris entre la minute et quelques heures. En revanche, elles ne s'appliquent plus aux limites. Notamment, lorsque l'équation 10.2 est appliquée pour des temps d'échange d'une année (calcul de $E_{Pie}(1an)$), la probable erreur sur l'estimation de $r_s(1an)$ peut conduire à une quantification erronée de la quantité de phosphore impliquée dans l'échange isotopique.

10.2.3 Proposition d'un formalisme différent pour interpréter la cinétique d'échange du ^{32}P .

Remarque préalable

Nous proposons ici une expression modifiée inspirée de l'équation 10.4. Ce développement a paru utile car il permet l'expression de paramètres dont on démontrera la signification physique. Cependant, cette expression reprend le postulat de Fardeau et Jappé (1976) selon laquelle $r_s(t)$ est une fonction puissance de t . On verra en fait, dans les conclusions générales, que cette hypothèse est probablement inexacte et peut conduire à des approximations erronées pour des valeurs de t élevées. On se gardera donc ici d'extrapoler les résultats de l'expérimentation à des temps trop grands, à l'aide de l'expression empirique de $r_s(t)$.

Schématisation de l'échange isotopique dans le cas de deux compartiments

Dans un premier temps, pour illustrer simplement le phénomène de dilution isotopique, on peut considérer que le phosphore de la fraction solide qui fait l'objet

d'un échange avec le phosphore de la solution correspond à un compartiment chimique unique et homogène. C'est ce qu'illustre la figure 10.10 . En supposant que

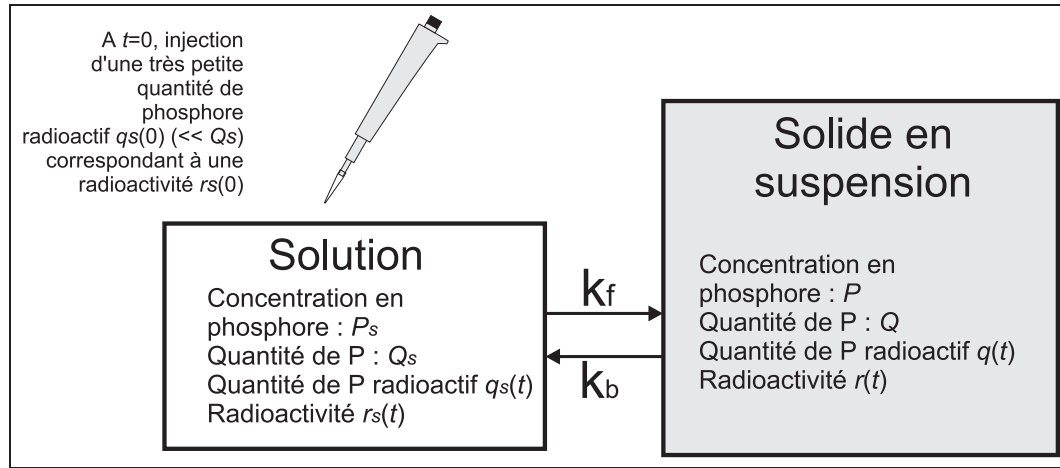


Figure 10.10 – Schématisation d'un processus d'échange de ^{32}P entre deux compartiments. k_f et k_b sont les constantes cinétiques des réactions de libération (désorption) ou capture (adsorption) du phosphore.

les transferts d'ions d'une phase à l'autre correspondent à des réactions élémentaires, on peut considérer k_f et k_b les constantes cinétiques. Le flux de phosphore transféré de la solution au sol est donc $k_f \times Q_s$. De même le flux de phosphore libéré dans la solution est $k_b \times Q$. On a donc :

$$\frac{dQ_s}{dt} = -Q_s k_f + Q k_b \quad (10.5)$$

Lorsque l'état stationnaire est atteint (ce dont on s'assure avant de commencer une expérimentation de dilution isotopique) on a donc : $Q_s k_f = Q k_b$. Rappelons que l'on injecte alors dans la solution une faible quantité de phosphore radioactif ($\text{H}^{32}\text{PO}_4^{2-}$), qui ne modifie pas significativement P_s . Les paramètres accessibles pour l'expérimentateur sont : la radioactivité $r_s(t)$ de la solution (à tout moment), ainsi que la quantité d'ions Q_s présents en permanence dans la solution. La variation de la quantité de phosphore radioactif dans la solution s'écrit alors facilement :

$$\frac{dq_s(t)}{dt} = -\frac{q_s(t)}{Q_s} k_f Q_s + \frac{q(t)}{Q} k_b Q \quad (10.6)$$

De plus on a $q_s(o) = q_s(t) + q(t)$ et la radioactivité dans un compartiment est proportionnelle à la quantité de phosphore radioactif. L'équation 10.6 s'écrit donc :

$$\frac{dr_s(t)}{dt} = -r_s(t) k_f + (r_s(0) - r_s(t)) k_b \quad (10.7)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{r_s(t)}{r_s(0)} = \frac{k_f}{k_f + k_b} e^{-(k_b + k_f)t} + \frac{k_b}{k_b + k_f} \quad (10.8)$$

De plus, après un temps d'échange suffisamment long, la radioactivité est répartie de façon homogène dans les deux compartiments (solution et solide). La fraction de phosphore radioactif qui passe d'un compartiment à l'autre est compensée par un flux inverse : $r_s(\infty)k_f = r(\infty)k_b$. L'équation 10.8 peut donc s'écrire :

$$\frac{r_s(t)}{r_s(0)} - \frac{r_s(\infty)}{r_s(0)} = \left(1 - \frac{r_s(\infty)}{r_s(0)}\right) e^{-(k_b+k_f)t} \quad (10.9)$$

Schématisation de l'échange isotopique, dans le cas d'un nombre indéterminé de compartiments

Dans le cas d'un sol et probablement d'une boue, le schéma précédent est trop simple. Le paragraphe 3.3.1 a, en effet, permis de rappeler que la modélisation de l'adsorption du phosphore sur les particules constitutives du sol devait prendre en compte de nombreuses énergies d'adsorption possibles. Le schéma de la figure 10.10 devrait donc être modifié comme le montre la figure 10.11. Compte tenu des

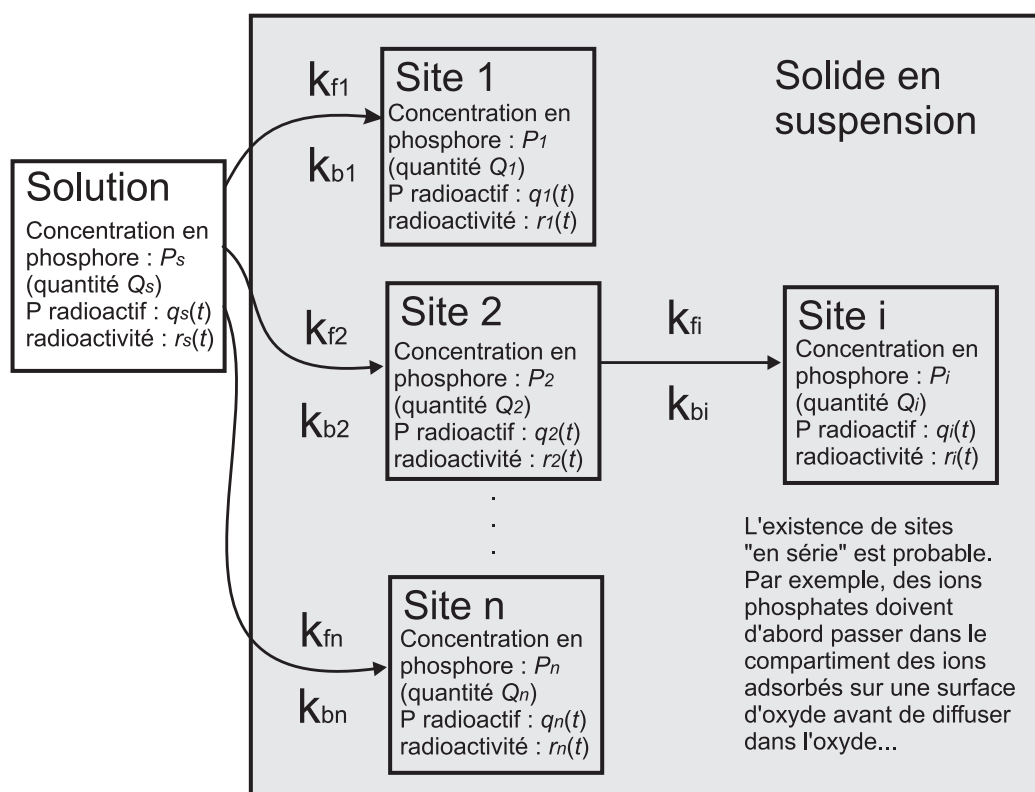


Figure 10.11 – Schématisation d'un processus d'échange de ^{32}P entre une solution et un nombre important de compartiments de phosphore lié au solide.

cinétiques lentes des phénomènes de diffusion décrits au paragraphe 3.3.6, on peut considérer que l'expérimentation ne met en jeu que les compartiments « directement accessibles » depuis la solution. C'est un élément qui sera repris au cours de la

discussion. L'équation 10.7 devient alors :

$$\frac{dr_s(t)}{dt} = -r_s(t) \sum_{i=1}^n k_{fi} + \sum_{i=1}^n (k_{bi}r_i(t)) \quad (10.10)$$

la forme des fonctions $r_s(t)$ solutions de cette équation différentielle sera évoquée dans les conclusions générales.

Au temps $t = 0$, les compartiments 1 à n ne comportent pas de phosphore radioactif. On aura donc :

$$\left(\frac{dr_s(t)}{dt} \right)_{t=0} = -r_s(0) \sum_{i=1}^n k_{fi} \quad (10.11)$$

Expression alternative à l'équation 10.4

Si l'on reprend l'équation 10.4 sans faire d'hypothèse a priori sur les coefficients utilisés, la forme générale de l'équation est la suivante :

$$\frac{r_s(t)}{r_s(0)} - \alpha = \beta(t + \delta)^{-\gamma} \quad (10.12)$$

où α , β , δ et γ sont les paramètres de la cinétique d'échange. γ est positif puisque la radioactivité de la solution diminue au cours de l'expérimentation. On a donc :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{r_s(t)}{r_s(0)} - \alpha \right) = 0 \quad (10.13)$$

on montre ainsi que $\alpha = r_s(\infty)/r_s(0)$.

De plus, en dérivant l'équation empirique on aura :

$$\frac{1}{r_s(0)} \frac{dr_s(t)}{dt} = -\beta\gamma(t + \delta)^{-(\gamma+1)} \quad (10.14)$$

On peut alors écrire l'équation 10.12 pour $t = 0$ et faire de même pour sa dérivée. En prenant en compte l'égalité 10.11 on aura alors les identités suivantes :

$$1 - \frac{r_s(\infty)}{r_s(0)} = \beta\delta^{-\gamma} \quad (10.15)$$

$$r_s(0) \sum_{i=1}^n k_{fi} = \beta\gamma\delta^{-(\gamma+1)}$$

On peut ainsi accéder à la valeur de l'expression $\sum_{i=1}^n k_{fi}$. On aura en effet :

$$\sum_{i=1}^n k_{fi} = \left(1 - \frac{r_s(\infty)}{r_s(0)} \right) \frac{\gamma}{\delta} \quad (10.16)$$

Ce résultat nous semble intéressant dans la mesure où il donne accès à un paramètre dont la signification physique est claire : $Q_s \sum_{i=1}^n k_{fi}$ est, en effet, le flux total d'ions phosphates qui passent de la solution aux compartiments de la fraction solide (cf. figure 10.11).

10.2.4 Résultats obtenus sur les échantillons de boues et de sol

La formulation de la cinétique de dilution isotopique suivant l'équation 10.12 permet de reprendre les notions évoquées au paragraphe 3.4.5. Un échantillon peut, en effet, être caractérisé par un « facteur intensité » représenté par la concentration de la solution. De même la « capacité » qui traduit l'aptitude du sol à maintenir l'intensité dans la solution est quantifiée par $Q_s \sum_{i=1}^n k_{fi}$.

Pour estimer le facteur « quantité », il serait utile de connaître la valeur d'équilibre $r_s(\infty)$. Cependant, on ne peut utiliser une loi puissance pour extrapoler l'évolution de $r_s(t)$ à des temps importants (c'est un point qui sera repris dans les conclusions générales). Aussi, pour comparer les échantillons, on doit recourir à l'équation 3.49 initialement proposé pour définir les quantités $E_{Pie}(t)$. On peut ainsi définir une quantité Q de phosphore. Cette dernière doit être considérée comme une indication du stock de phosphore impliqué dans l'échange isotopique, mais non comme une quantification d'un compartiment de phosphore.

En outre, dans la mesure où l'on recourt à l'équation 10.12, pour calculer Q en fonction de $r_s(t)$, cette estimation d'un facteur « quantité » doit être faite pour des durées d'échange isotopique suffisamment faibles (dans la pratique quelques jours).

Enfin, pour que les quantités Q ainsi calculées aient la même représentativité à l'égard du stock de phosphore impliqué dans l'échange isotopique, il convient de se placer dans des conditions de dilutions comparables. Le calcul doit donc être réalisé pour une valeur identique de la dérivée de $r_s(t)$ et non pour une valeur arbitraire de t , comme c'est le cas dans le calcul des valeurs $E_{Pie}(t)$.

D'un point de vue pratique, l'interprétation de la cinétique de dilution isotopique comprend les étapes suivantes :

- Faute de disposer d'observations pour des temps t suffisamment longs, on assimile la valeur $r_s(\infty)/r_s(0)$ à Q_s/Q_T , où Q_s est la quantité de phosphore de la solution et Q_T est la quantité totale de phosphore de l'échantillon. Cette valeur constitue une surestimation de la valeur réelle, si la totalité du phosphore de l'échantillon n'est pas impliquée dans l'échange isotopique. Cependant, les paramètres calculés par la suite, ne reposent pas sur des estimations de $r_s(t)$ pour des temps importants. Aussi, cette approximation a peu d'incidence.
- Par un calcul numérique itératif, on estime alors les paramètres β , γ et δ de l'équation 10.12 qui permettent de reproduire les données expérimentales. Le procédé de calcul que nous avons employé se fonde sur la recherche de la valeur de δ qui permet d'obtenir la meilleure régression linéaire entre : $\ln(r_s(t)/r_s(0) - r_s(\infty)/r_s(0))$ et $\ln(t + \delta)$. Les coefficients a et b de la régression linéaire sont alors assimilés respectivement à $-\gamma$ et $\ln \beta$.
- Les paramètres de l'équation 10.12 permettent de calculer $\Phi = Q_s \sum_{i=1}^n k_{fi}$, le flux des ions phosphates transférés de la solution à la fraction solide, par unité de temps. On utilise pour cela l'équation 10.16.
- Enfin, on calcule le temps τ pour lequel la dérivée $dr_s(t)/dt$ atteint le seuil

de -0.0001 min^{-1} . On peut alors en déduire la quantité Q_τ correspondante à l'aide de l'équation $Q_\tau = Q_s r_s(0)/r_s(\tau)$. Cette dernière équation reprend la relation 3.49. Le choix de la pente à atteindre (-0.0001 min^{-1}) est arbitraire, mais garantit des valeurs de τ n'excédant pas quelques journées.

Cas des boues de Saint Briec

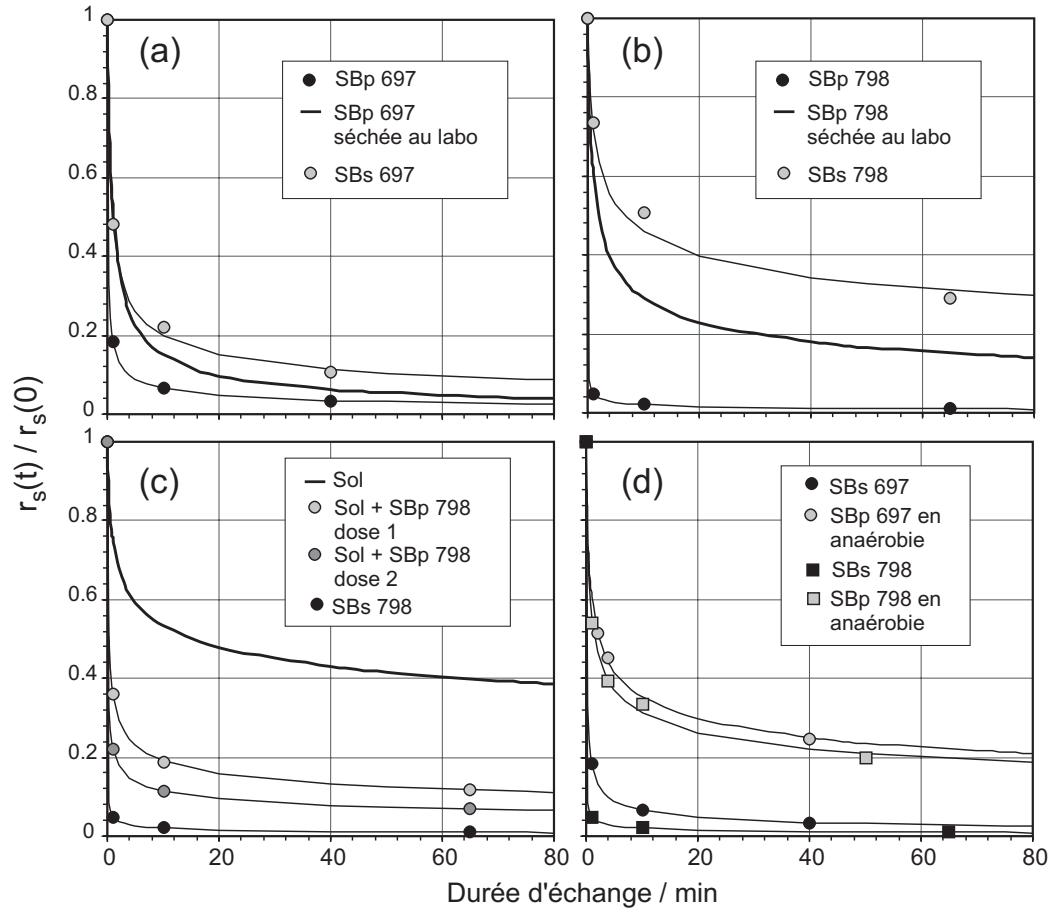


Figure 10.12 – Résultats des essais de dilution isotopique réalisés à l'aide d'échantillons de boues de SAINT BRIEUC. (a) prélèvement de Juin 1997, comparaisons des boues pâteuses, des boues séchées à $^{\circ}C40$ et des boues prélevées en sorties de sécheur. (b) : prélèvement de Juillet 1998, mêmes comparaisons. (c) : cinétique observées sur des mélanges sols boues. (d) : Résultats obtenus en conditions réductrices : pour Sp697, $Eh=360 \text{ mV}$ et pour Sp798, $Eh=160 \text{ mV}$

Les résultats des essais de cinétique de dilution isotopique réalisés à l'aide des boues de SAINT BRIEUC sont synthétisés à la figure 10.12. Les résultats obtenus quant aux valeurs de Φ , et Q_τ sont résumés au tableau 10.1.

L'échantillon pour lequel l'échange isotopique est le plus important correspond au prélèvement de boue fraîche de Juillet 1998. Pour ce dernier, le stock de phosphore impliqué dans l'échange isotopique (estimé par Q_τ) semble proche de la teneur

Tableau 10.1 – Synthèse des résultats des essais de dilution isotopique réalisés à l'aide d'échantillons de boues de SAINT BRIEUC.

Echantillon	SB 697		SB 798	
Paramètre	ϕ	$Q\tau$	ϕ	$Q\tau$
	/ g kg-1 min-1	/ g kg-1	/ g kg-1 min-1	/ g kg-1
Boue pâteuse, SBp	1.8	4.3	258	27.4
Séchée au laboratoire	0.03	0.83	0.20	2.06
Boues sèche, SBs	0.08	0.71	1.21	7.40
0.5 g SBp (en MS) / 9.5 g sol			10.3	10.5
1 g SBp (en MS) / 9 g sol			45.0	16.2
0.5 g SBs / 9.5 g sol			0.86	3.95
1 g SBs / 9 g sol			1.03	5.02
Sol	0.01	0.05	0.01	0.05
Eh réducteur	1.92	6.33	(pas d'estimation de Qs)	

total en phosphore. En revanche, pour l'échantillon SBp697, la quantité $Q\tau$ est plus faible et ne représente que 16 % du phosphore total de l'échantillon. L'importance de l'échange diminue en conséquence. Cette différence entre les échantillons peut traduire l'évolution de l'échantillon avec le temps. En effet, lors de l'expérimentation, l'échantillon SBp697 avait été conservé plus d'une année. Le blocage partiel du phosphore peut alors traduire la lente formation de minéraux phosphatés bien cristallisés (phosphates de fer).

L'étude de la cinétique d'échange de ^{32}P confirme l'effet du séchage qui limite la mobilité du phosphore.

Le séchage au laboratoire, à 40°C, favorise une diminution importante de Φ et de $Q\tau$. Ce résultat confirme les résultats rapportés au paragraphe 10.1 : le séchage favorise sans doute la précipitation d'espèces minérales, ce qui réduit la mobilité du phosphore. Cette observation signifie que la préparation de l'échantillon peut affecter le résultat de l'analyse. En effet, dans la procédure classique d'étude du phosphore assimilable par cinétique de dilution isotopique, les échantillons sont toujours séchés au préalable.

Pour les boues SBs697 et SBs798, les valeurs Φ et de $Q\tau$ obtenues, plus faibles que pour les boues pâteuses confirment l'effet du séchage (qui est ici inclus dans le traitement).

Lors d'un mélange entre sol et boue, les flux d'échanges Φ ainsi les quantités $Q\tau$ sont plus élevées que les valeurs calculées au prorata des concentrations de sol et de boue dans le mélange. Il est possible que ce résultat soit le reflet d'interactions entre le sol et la boue qui favorisent la libération du phosphore (adsorption de matière organique sur les particules du sol par exemple).

Le maintien des boues dans une solution à l'abri de l'air s'est traduit par une diminution du potentiel d'oxydoréduction de la solution. Ce résultat traduit l'effet de l'activité bactérienne dans la solution. Les micro-organismes contribuent, en effet, à épuiser rapidement l'oxygène du milieu en oxydant la matière organique de la boue. Se développent alors des populations capables d'utiliser d'autres accepteurs d'électrons que l'oxygène notamment les nitrates, le fer ferrique, les sulfates etc. La solution s'enrichit ainsi en espèces réduites telles que Fe^{2+} . Cet effet demeure limité dans le cas de l'échantillon SBp798 : le potentiel d'oxydoréduction de la solution initialement de 420 mV, atteint 360 mV après 5 jours. En revanche, dans le cas de l'échantillon SBp697, la décroissance est plus marquée : de 450 mV à 160 mV. L'apparition de conditions réductrices se traduit par une augmentation significative du facteur intensité. En effet la concentration en phosphore dissous dans la solution est multipliée par 3,8 environ dans le cas de l'échantillon SBp697. Dans le cas de l'échantillon SBp798, cette augmentation serait de 3,0 environ. Toutefois, pour cet échantillon, il semble qu'une réoxydation partielle de la solution ait pu avoir lieu avant la mesure de la concentration en phosphore dissous. Pour cette raison, on ne peut apprécier précisément Φ et Q_τ .

Pour l'échantillon SBp697, les valeurs obtenues pour Φ et Q_τ indiquent que la diminution du Eh s'accompagne d'une augmentation du flux d'échange et de la quantité de phosphore concernée par l'échange.

Ainsi, l'apparition de conditions réductrices favorise la libération du phosphore initialement lié au fer, par dissolution réductrice des composés ferriques. L'augmentation de la fraction de phosphore impliquée dans l'échange isotopique semble indiquer la libération d'une fraction du phosphore initialement séquestrée dans les boues, probablement sous forme de phosphates ferriques. Cependant, l'augmentation du flux d'échange entre la solution et la matière solide montre que des surfaces d'adsorption de phosphore subsistent et sont même probablement plus développées. Il est possible que la réduction du fer par les microorganismes de la boue soit encore incomplète lors de l'expérimentation. Les « puits » de phosphore correspondraient alors à la surface des oxy(-hydro)xydes ferriques subsistant. La surface spécifique de ces oxy(-hydro)xydes augmenterait lors de cette dissolution incomplète.

le passage de la boue en conditions réductrices augmente à la fois les facteurs intensité, capacité et quantité du phosphore assimilable.

Boues chaulées de Thiverval

Les résultats des essais de cinétique de dilution isotopique de ^{32}P réalisés à l'aide des boues chaulées de THIVERVAL-GRIGNON sont synthétisés à la figure 10.13. Les valeurs de Φ et de Q_τ qui ont pu être estimées sont présentées au tableau 10.2.

Pour l'ensemble de ces échantillons, la diminution de la radioactivité de la solution est extrêmement rapide² et les valeurs de Φ paraissent anormalement élevées.

Ce constat incite à la prudence quant à l'interprétation des résultats. En effet, les différences de radioactivité observées, pour les différents points de mesure pos-

2. On notera que pour présenter l'évolution de $r_s(t)$, la figure 10.13 adopte une échelle logarithmique

Tableau 10.2 – Synthèse des résultats des essais de dilution isotopique réalisés à l'aide d'échantillons de boues chaulées de THIVERVAL–GRIGNON.

Echantillon	THc 697		THc 798	
	ϕ	$Q\tau$	ϕ	$Q\tau$
	/ g kg-1 min-1	/ g kg-1	/ g kg-1 min-1	/ g kg-1
Boue pâteuse	1.8E+23	1.18		
Séchée au laboratoire	66.9	1.07		
0.5 g boue (en MS) / 9.5 g sol			1.7E+07	318
1 g boue (en MS) / 9 g sol			5.5E+07	358
Sol	0.01	0.051	0.01	0.05
Eh réducteur			147	3.95

térieurs à la minute, sont de l'ordre de la précision analytique de la mesure par scintillation. De plus, l'imprécision déjà soulignée en ce qui concerne le temps t de filtration pour le premier point peut se traduire ici, par des différences significatives sur la mesure de $r_s(t)$.

En outre, certaines valeurs de Q_τ apparaissent supérieures au stock de phosphore total de la boue. Cette incohérence peut signifier que les concentrations dans la solution sont surestimées. Les teneurs obtenues (inférieures à la micro mole) correspondent en effet aux limites de détection de la mesure du phosphore dissous.

Par ailleurs, dans ce cas particulier, on peut se demander si l'apport de phosphore radioactif n'est pas de nature à perturber l'équilibre entre le phosphore dissous et celui de la fraction solide de l'échantillon. On a vu, en effet, que dans le cas des boues chaulées de THIVERVAL–GRIGNON, les concentrations du phosphore en solution sont probablement contrôlées par des réactions de précipitation/dissolution de phosphates de calcium. La concentration en phosphore dans la solution est inférieure à la micro mole, or la concentration théorique du phosphore radioactif est de l'ordre de 10^{-8} M. Il est donc possible que la rapidité de la décroissance de la radioactivité dans la solution traduise la précipitation quasi instantanée du ^{32}P apporté sous forme de phosphates de calcium. La sursaturation par rapport au minéral qui contrôle les concentrations en ions phosphates dans la solution peut même être accentuée localement, lorsque le mélange entre la goutte de traceur radioactif et la solution n'est pas complet. On pourrait alors observer une « redissolution » du précipité et une légère augmentation de la radioactivité de la solution comme l'illustre la figure 10.13 pour l'échantillon THc798.

Dans le cas des boues chaulées les imprécisions sur la mesure de radioactivité et du P dissous se cumulent. En outre l'apport du ^{32}P peut affecter l'équilibre de la solution.

Compte tenu de ces réserves, un commentaire détaillé des résultats obtenu serait hasardeux. Toutefois, notons que dans les mélanges de sol et de boue réalisés, la boue suffit à maintenir un pH supérieur à 11 dans la solution. La diminution de $r_s(t)$ toujours sous l'influence probable de la précipitation de phosphates de calcium y est comparable à celle observée pour la boue seule. Par ailleurs, la cinétique de dilution ne semble pas affectée par un séjour en conditions anaérobies. En fait, les boues chaulées confèrent un caractère réducteur à la solution dès leur mise en

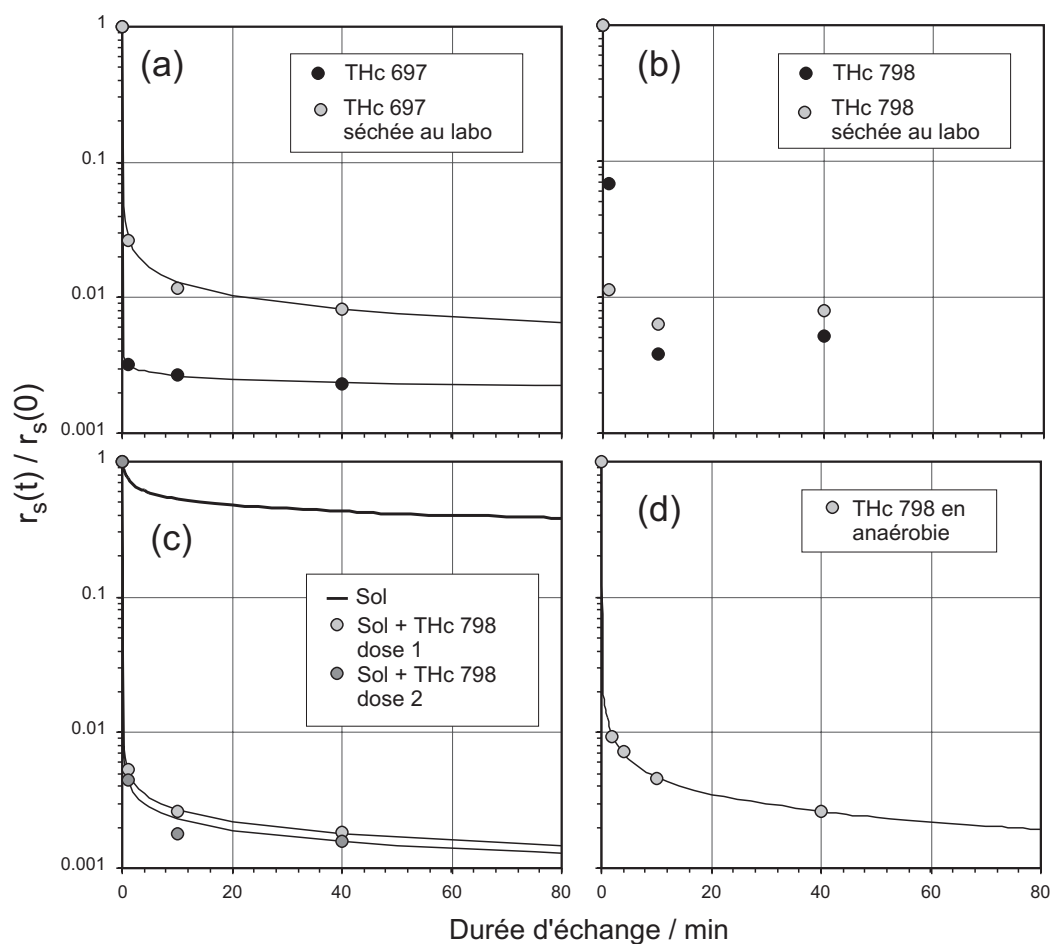


Figure 10.13 – Résultats des essais de dilution isotopique réalisés à l'aide d'échantillons de boues chaulées de THIVERVAL-GRIGNON. (a) prélèvement de Juin 1997, comparaison des boues pâteuses, des boues séchées à $^{\circ}C40$ et des boues prélevées en sorties de sécheur. (b) : prélèvement de Juillet 1998, mêmes comparaisons. (c) : cinétiques observées sur des mélanges sols boues. (d) : Résultats obtenus en conditions réductrices (Eh de 190 mV).

suspension. Par ailleurs, l'activité biologique y est théoriquement supprimée par la chaux.

Boues non chaulées de Thiverval

Dans le cas des boues non chaulées de THIVERVAL-GRIGNON, les cinétiques obtenues sont illustrées sur la figure 10.14 et les estimations des valeurs Φ et Q_{τ} sont rassemblées au tableau 10.2.

Pour les boues non séchées prélevées en juin 1997 (échantillon THn697), les points expérimentaux ne se conforment pas à une loi de décroissance en puissance. Les résultats obtenus pour cet échantillon sont donc à considérer avec précaution.

Dans le cas des boues non séchées, prélevées en juillet 1998, la fraction de phos-

Tableau 10.3 – Synthèse des résultats des essais de dilution isotopique réalisés à l'aide d'échantillons de boues non chaulées de THIVERVAL-GRIGNON.

Echantillon	THn 697		THn 798	
Paramètre	ϕ	Q_τ	ϕ	Q_τ
	/ g kg-1 min-1	/ g kg-1	/ g kg-1 min-1	/ g kg-1
Boue pâteuse	0.79	11.0	5.34	17.9
Séchée au laboratoire	1.36	2.80	3.30	5.93
0.5 g boue (en MS) / 9.5 g sol			2.52	2.26
1 g boue (en MS) / 9 g sol			3.82	2.06
Sol	0.01	0.05	0.01	0.05
Eh réducteur			30.02	5.38

Le facteur « quantité » pour la boue non chaulée de THIVERVAL-GRIGNON confirme l'importance du stock de phosphore assimilable.

phore impliquée dans l'échange isotopique est importante. Q_τ correspond, en effet, à près de 70 % du phosphore total de la boue. Ce constat confirme le caractère mobile du phosphore de cet échantillon. Il corrobore en cela les résultats des isothermes de désorption.

Comme pour des boues de SAINT BRIEUC, le séchage de l'échantillon réduit la part du phosphore impliqué dans l'échange isotopique ainsi que le flux d'échange.

Dans le cas des mélanges sols boues, la figure 10.13 est trompeuse car elle présente des cinétiques pour des charges solides différentes. Les résultats du tableau 10.2, en revanche, font apparaître des valeurs de Φ et Q_τ intermédiaires entre celles des boues et du sol. Toutefois, comme dans le cas de SAINT BRIEUC, les valeurs obtenues sont élevées par rapport au résultat du calcul de mélange. Ce constat peut indiquer, là encore, un effet de la boue sur la mobilité du phosphore initialement adsorbé sur les particules du sol.

Pour les boues non chaulées de THIVERVAL-GRIGNON, l'anaérobie entraîne un Eh très bas, une augmentation du facteur intensité et une diminution du facteur quantité.

Enfin, les résultats obtenus en conditions anaérobies font à nouveau apparaître une sensibilité du phosphore de la boue au potentiel d'oxydoréduction. Le facteur intensité est environ doublé (concentration de l'ordre de $17 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$ dans la solution). Le flux d'échange s'accroît aussi. Cependant, le stock de phosphore impliqué dans l'échange semble diminuer. Cette dernière observation peut traduire l'immobilisation partielle d'une fraction du phosphore, par précipitation sous forme de phosphates ferreux.

10.3 Résultats des essais de culture en présence de boues

10.3.1 Mycorhization des poireaux en présence de boue

Ainsi que l'indique le paragraphe 7.3, sur les poireaux cultivés en présence d'un *inoculum* de champignon mycorhizien, une détermination du taux de mycorhization

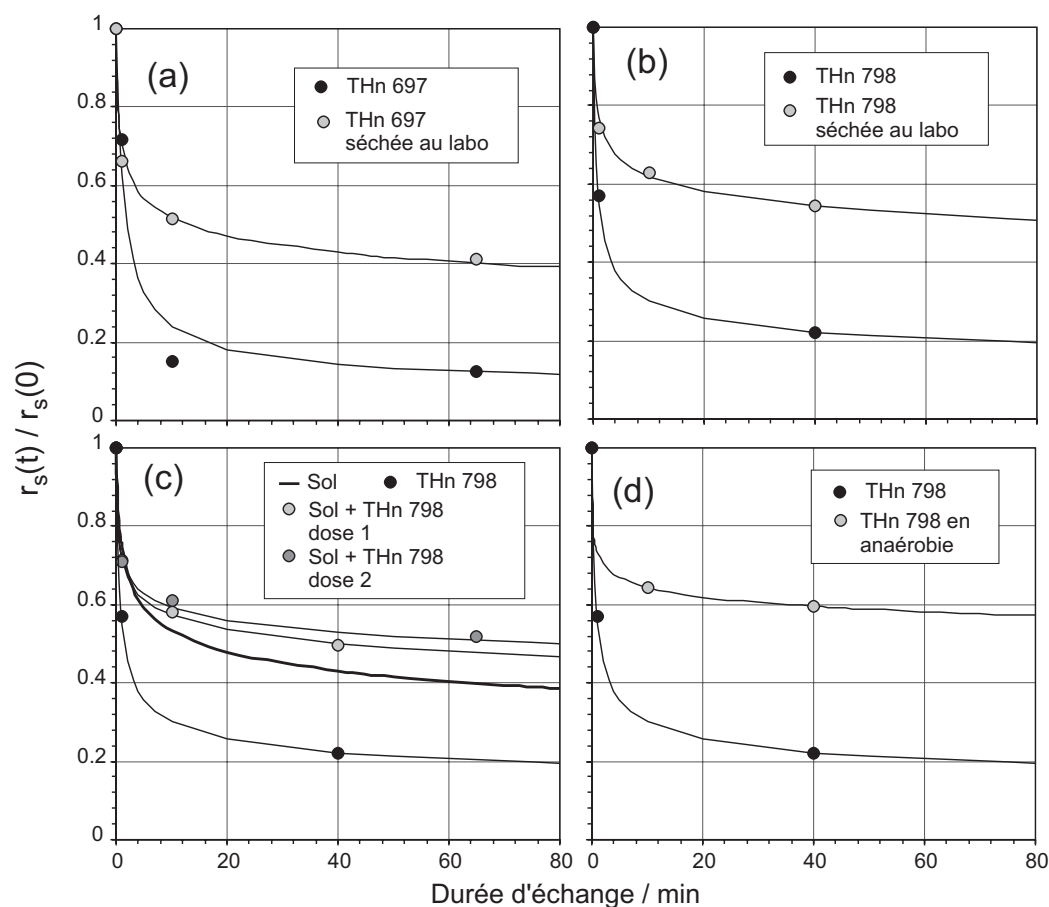


Figure 10.14 – Résultats des essais de dilution isotopique réalisés à l'aide d'échantillons de boues non chaulées de THIVERVAL-GRIGNON. (a) prélèvement de Juin 1997, comparaisons des boues pâteuses, des boues séchées à °C40 et des boues prélevées en sorties de sécheur. (b) : prélèvement de Juillet 1998, cas des boues séchées. (c) : cinétique observées sur des mélanges sols boues. (d) : Résultats obtenus en conditions réductrices ($Eh=150\text{ mV}$).

a été faite sur des échantillons de racines. Celles-ci ont été colorées au préalable, ce qui permet de déterminer sous la loupe binoculaire deux taux caractérisant l'infection de la plante hôte :

- un indice fondé sur le rapport de la longueur des racines portant des vésicules à la longueur totale de racines observées;
- un indice « d'intensité » qui traduit la densité de vésicules sur les portions de racines infectées.

Le résultat de cette détermination est synthétisé à la figure 10.15. Pour estimer la proportion de poireaux pour lesquels on peut considérer qu'il y a une infection « significative », on dénombre les plants pour lequel l'indice de mycorhization est supérieur à 10 %.

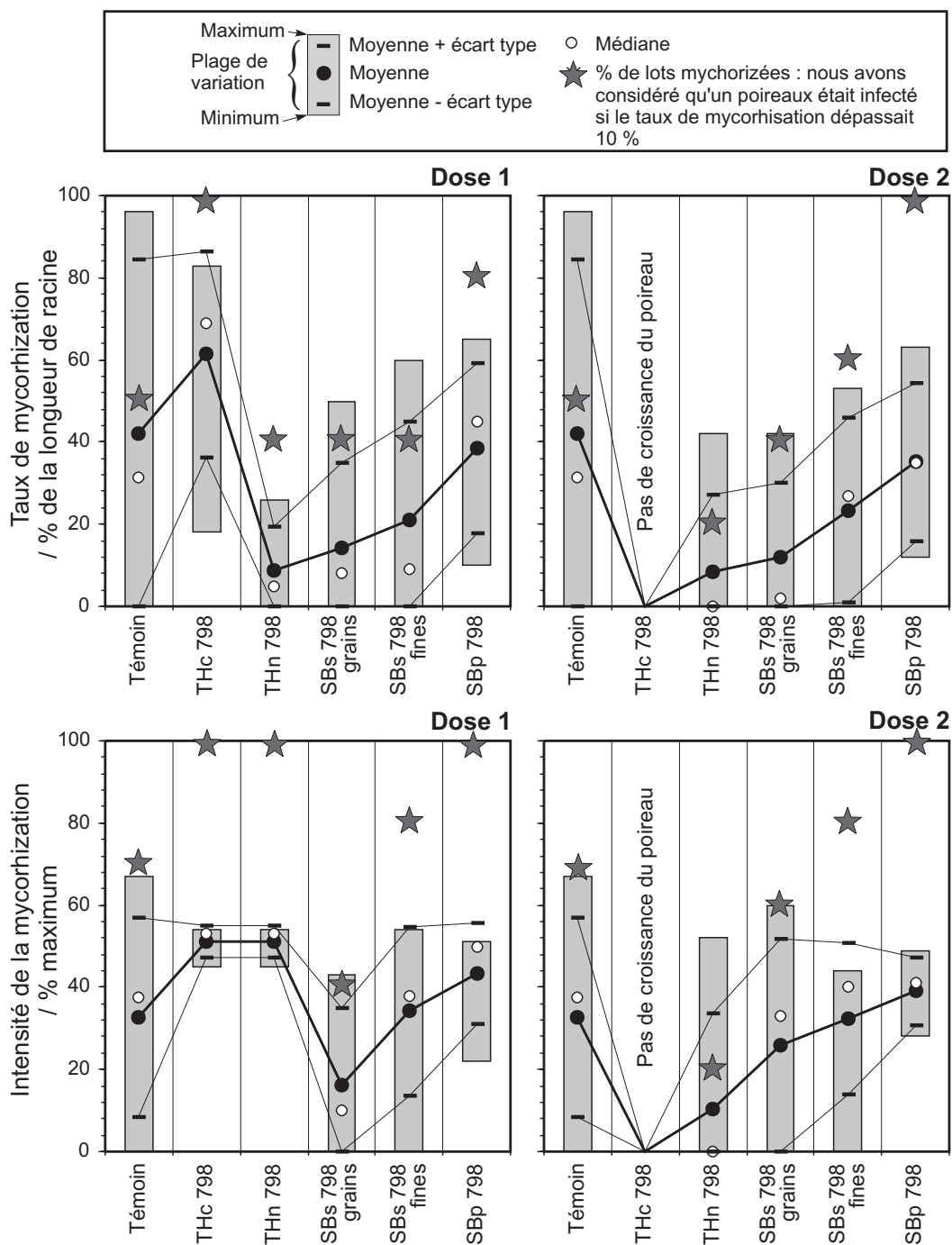


Figure 10.15 – Synthèse concernant le taux de mycorhization des poireaux cultivés en vase de végétation. Ces valeurs sont calculées sur la base de cinq répétitions (dix dans le cas du témoin). Les doses 1 et 2 sont naturellement comparées au même témoin. Les différences significatives entre la médiane et la moyenne sont généralement l'indice d'une valeur anormalement élevée (ou basse) qui affecte la moyenne et l'écart type.

Les taux de mycorhization ainsi que le nombre de poireaux colonisés sont très erratiques. Cependant, cette variabilité affecte aussi les plantes témoins et ne peut être attribuée uniquement à l'effet des boues. C'est d'ailleurs sur le lot de plantes témoins que les indices de mycorhization sont les plus variables : le taux de variation³ atteint environ 100 % pour l'indice de longueur et 75 % pour l'indice d'intensité, sur ces dix échantillons. Ce résultat peut avoir de nombreuses causes (qualité de l'*inoculum* utilisé, santé des pousses de poireaux, etc.). Faute d'un taux de mycorhization suffisant, la comparaison des plants mycorhizés et non mycorhizés montrera peu de différences en terme de croissance ou de prélèvement de phosphore.

L'analyse statistique des résultats fait cependant apparaître quelques relations en ce qui concerne l'indice de longueur de mycorhization. Selon le test non paramétrique de Newmann-Keuls :

- Les indices de longueur observés pour l'échantillon THn798 ne sont pas significativement différents entre les doses 1 et 2 de boues. En revanche, les moyennes observées pour ces deux dosages sont significativement inférieures à la moyenne du témoin.
- La même tendance s'observe pour les deux dosages de l'échantillon SBs798_{grains} pour l'indice de longueur comme pour celui d'intensité.
- De même les indices de longueur des deux dosages de SBs798_{finés} sont inférieurs à ceux du témoin.

La mycorhization est peut-être inhibée par la présence de boue

Ces résultats semblent montrer que les trois boues citées, notamment THn798 et SBs798_{grains} contribuent à limiter la mycorhization.

10.3.2 Production de matière sèche

La production de matière sèche correspondant à la partie aérienne des poireaux est présentée, pour chaque traitement, à la figure 10.16. La production conjointe de matière sèche des racines apparaît à la figure 10.17.

Comparée aux productions obtenues pour l'ensemble des traitements, la production de matière sèche du témoin est relativement importante. Ce résultat montre que la libération de phosphore par le substrat (attapulгите de Géorgie) permet de subvenir en partie aux besoins des plantes.

Toutefois, les productions de matière sèche obtenues sur l'ensemble des essais y compris le témoin (environ 2 g de MS pour la partie aérienne et moins de 1 g pour l'appareil racinaire), sont faibles en regard de la croissance habituelle des poireaux obtenus lors d'essais sans carence en phosphore.

Aussi, l'absence de différence de production entre les plantes témoins et celles de la majeure partie des traitements témoigne probablement de l'effet limité des boues en matière de fertilisation phosphorée. Elle peut éventuellement traduire une

Les boues testées n'ont pas d'effet bénéfique sur la croissance des poireaux.

3. Rapport de l'écart type de la population à sa moyenne.

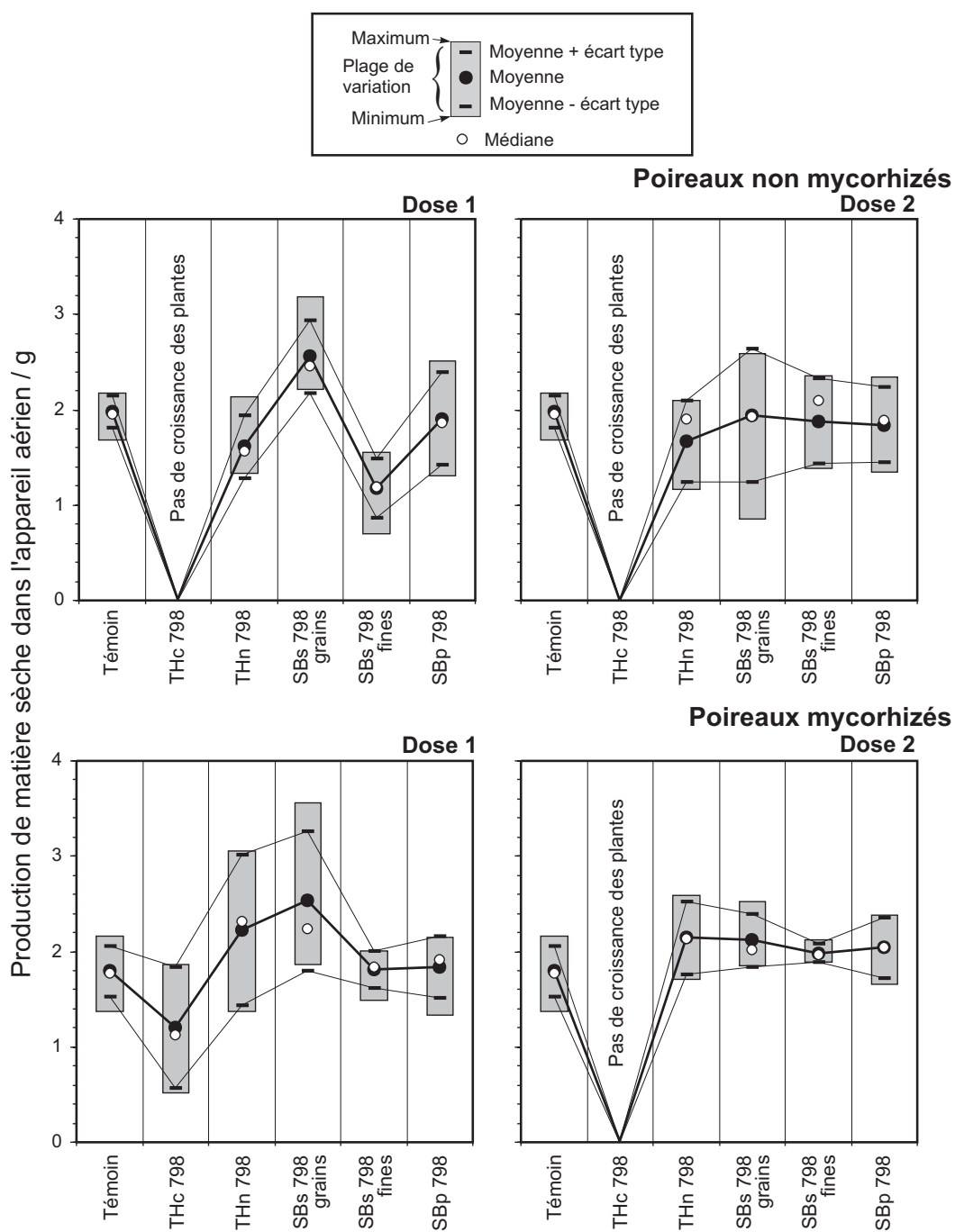


Figure 10.16 – Synthèse concernant la production de matière sèche correspondant à la partie aérienne des végétaux. Ces résultats sont obtenus à partir de cinq répétitions (dix dans le cas du témoin). Les doses 1 et 2 sont naturellement comparées au même témoin.

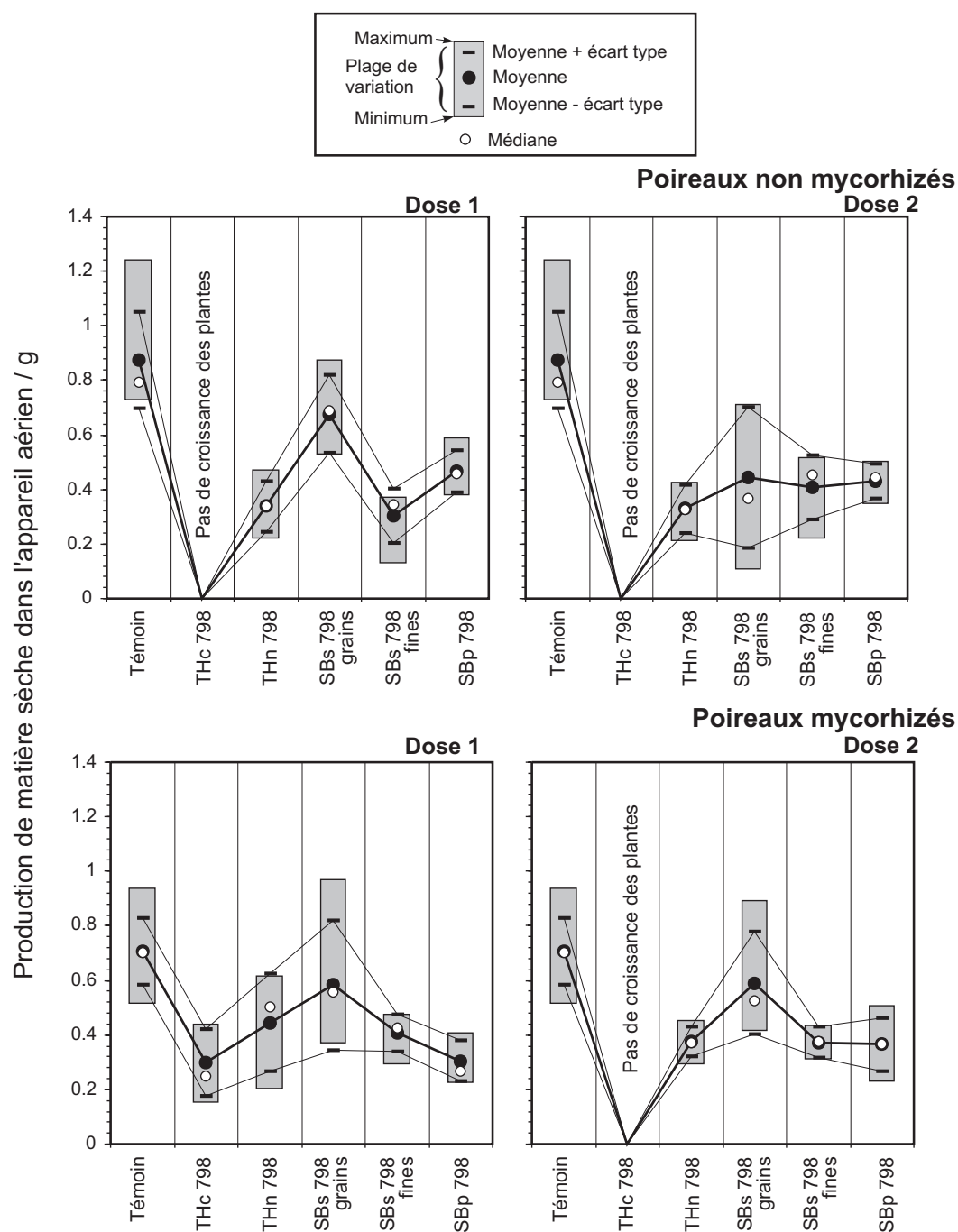


Figure 10.17 – Synthèse concernant la production de matière sèche correspondant aux racines des végétaux. Ces résultats sont obtenus à partir de cinq répétitions (dix dans le cas du témoin). Les doses 1 et 2 sont naturellement comparées au même témoin.

inhibition de la croissance liée à des facteurs non identifiés dans les boues.

L'apport de chaux se traduit par le dépérissement des plants de poireau

Le résultat le plus significatif de ces essais est l'absence de croissance pour l'échantillon THc798, aux doses 1 et 2 dans le cas des poireaux non mycorhizés et à la dose 2 dans le cas des poireaux mycorhizés. L'apport de la boue chaulée se traduit en fait par le dépérissement de la plante. Ce résultat n'est pas observé pour la même boue non chaulée (échantillon THn798). L'inhibition de la croissance des plantes peut donc être attribuée au chaulage. Les résultats présentés aux paragraphes 10.1 et 10.2 ont permis de montrer que le phosphore des boues chaulées était totalement immobilisé probablement sous forme d'apatite. Aussi, l'inhibition de la croissance de la plante est-elle le résultat probable de l'absence totale de phosphore assimilable dans le substrat de croissance. Ainsi, la chaux de la boue favoriserait aussi la précipitation du phosphore issu de l'attapulgite.

Cependant, pour une dose de boues limitée (dose 1), la présence de mycorhizes permet de compenser l'action de la chaux, puisqu'une croissance des plantes est observée. Ce résultat constitue une illustration significative de l'effet positif des mycorhizes sur la nutrition phosphorée de la plante hôte. Il confirme la possibilité, pour le mycélium mycorhizien, de mobiliser le phosphore « apatitique », réputé non-biodisponible. Au passage, ce résultat illustre la remarque faite au paragraphe 10.2.2, selon lequel les résultats de cinétique de dilution isotopique quantifient plutôt le caractère assimilable du phosphore que sa « bio-disponibilité ».

Mis à part le cas des boues chaulées, selon les résultats de tests statistiques⁴, le seul effet significatif sur la croissance de la partie aérienne de la plante est produit par la boue sèche de SAINT BRIEUC. Avec l'échantillon SBs798_{grains}, en effet, la quantité de matière sèche produite pour la dose 1 (2,5 g en moyenne), est significativement supérieure à celle du témoin,. En revanche toujours pour la dose 1 et en l'absence de mycorhizes, l'échantillon SBs798_{finés} semble légèrement inhiber la croissance.

La production de matière sèche racinaire est relativement bien corrélée à la croissance de la partie aérienne. On retrouve ainsi les mêmes tendances, notamment une croissance plus importante dans le cas de l'échantillon SBs_{grains} au dosage 1.

Cependant, le fait le plus marquant que reflètent les tests statistiques appliqués à la croissance des racines est la production supérieure de matière sèche pour les plantes témoins. La différence entre le témoin et les différents traitements est très sensible dans le cas des plantes non mycorhizées, quel que soit le dosage de la boue. En revanche, la production de matière sèche du témoin est plus faible dans le cas du lot mycorhizé que dans le cas du lot non-mycorhizé. Par ailleurs, le développement de l'appareil racinaire ne semble pas significativement affecter la présence

4. Recherche des différences significatives d'après le test de Newmann-Keuls

des mycorhizes, dans le cas des différents traitements. La différence de production de matière sèche racinaire entre le témoin et les différents traitements est donc moins prononcée dans le cas des lots mycorhizés. Notamment, la différence entre les plantes témoins et celles cultivées en présence de l'échantillon Sbs798_{grains} n'est pas statistiquement significative dans le cas des échantillons mycorhizés.

En dépit du caractère erratique des résultats obtenus lors des essais de croissance en vase de végétation, les variations du développement des racines reflètent sans doute l'effet des boues. En effet, l'une des principales fonctions de l'appareil racinaire est d'assurer la nutrition de la plante en sels minéraux. Les pots ont régulièrement reçu une solution de Long Ashton sans phosphore (cf. 7.3). Le phosphore est donc le nutriment limitant la croissance de la plante.

Dans le cas des témoins, en l'absence de source de phosphore autre que l'attapul-gite, la nutrition phosphorée des plantes nécessite une extension de la rhizosphère. C'est sans doute la raison pour laquelle les productions de matière sèche racinaire les plus importantes s'observent dans le cas des plantes témoins cultivées en l'absence de mycorhizes. En présence de mycorhizes, le mycélium fongique contribue à accroître la rhizosphère des plantes inoculées. L'extension du réseau de racines peut donc être plus limitée, ce que l'on observe sur les plantes témoins.

Le développement racinaire est proportionnel à la difficulté pour la plante d'assurer sa nutrition phosphorée. Il est limité par l'apport des boues.

En présence des boues non chaulées, le poireau dispose normalement d'une source de phosphore plus importante. La nutrition phosphorée de la plante ne nécessite donc pas la même extension de la rhizosphère. C'est sans doute l'une des raisons pour laquelle la croissance des racines est moins importante en présence de boues.

Dans le cas des boues en grains toutefois, le phosphore apporté est moins bien réparti dans le substrat. L'accès des racines à une source de phosphore est alors plus aléatoire. Le développement racinaire est justement un peu plus important en présence de la boue Sbs798_{grains}, notamment dans le cas de la dose 1. En outre la variabilité du développement racinaire est aussi plus importante, ce qui traduit sans doute le caractère aléatoire de la répartition des grains à proximité des racines.

10.3.3 Exportation de phosphore

En raison de la production limitée de matière sèche, les analyses de la teneur des plantes en phosphore n'ont pu être menées que sur des échantillons moyens (cf. § 7.3). Les résultats obtenus ne se prêtent donc pas à l'analyse statistique.

Les concentrations moyennes en phosphore mesurées sont présentées à la figure 10.18 pour les racines et les parties aériennes. Ces résultats sont traduits en termes de quantités de phosphore exportées⁵, sur la figure 10.19.

5. Pour estimer les quantités de phosphore exportées, on affecte la concentration moyenne en phosphore à la production moyenne de matière sèche. Ce calcul peut produire des estimations assez grossières dans le cas des lots pour lesquels la production s'est avérée très variable. En effet, il est possible que les concentrations en phosphore et la production soient des paramètres liés. Dans ce cas le produit des moyennes (production \times concentration) est différent de la moyenne des produits.

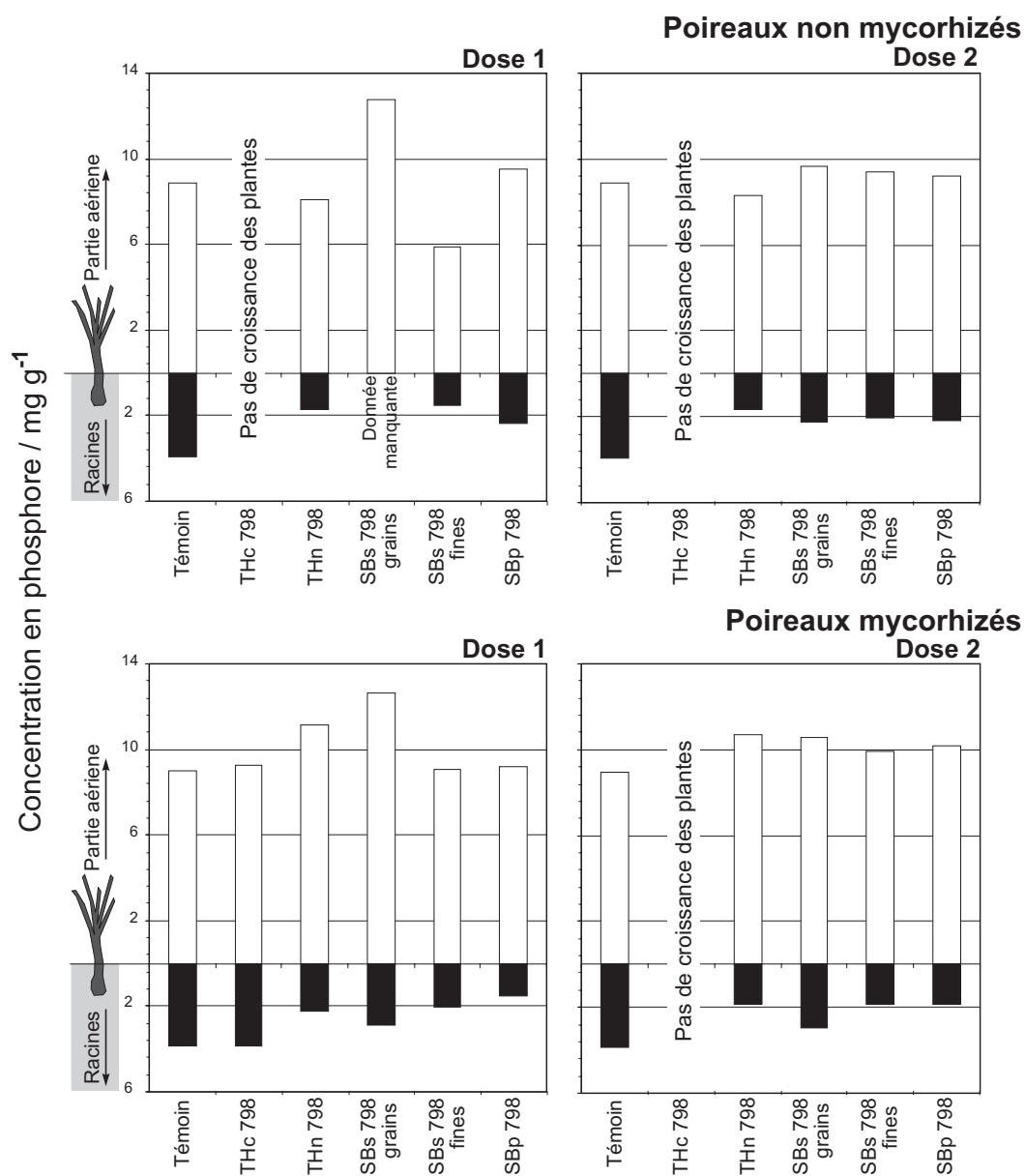


Figure 10.18 – Concentrations moyennes de la matière sèche des poireaux en phosphore. Distinction entre la partie racinaire (en noir) et la partie aérienne (en blanc).

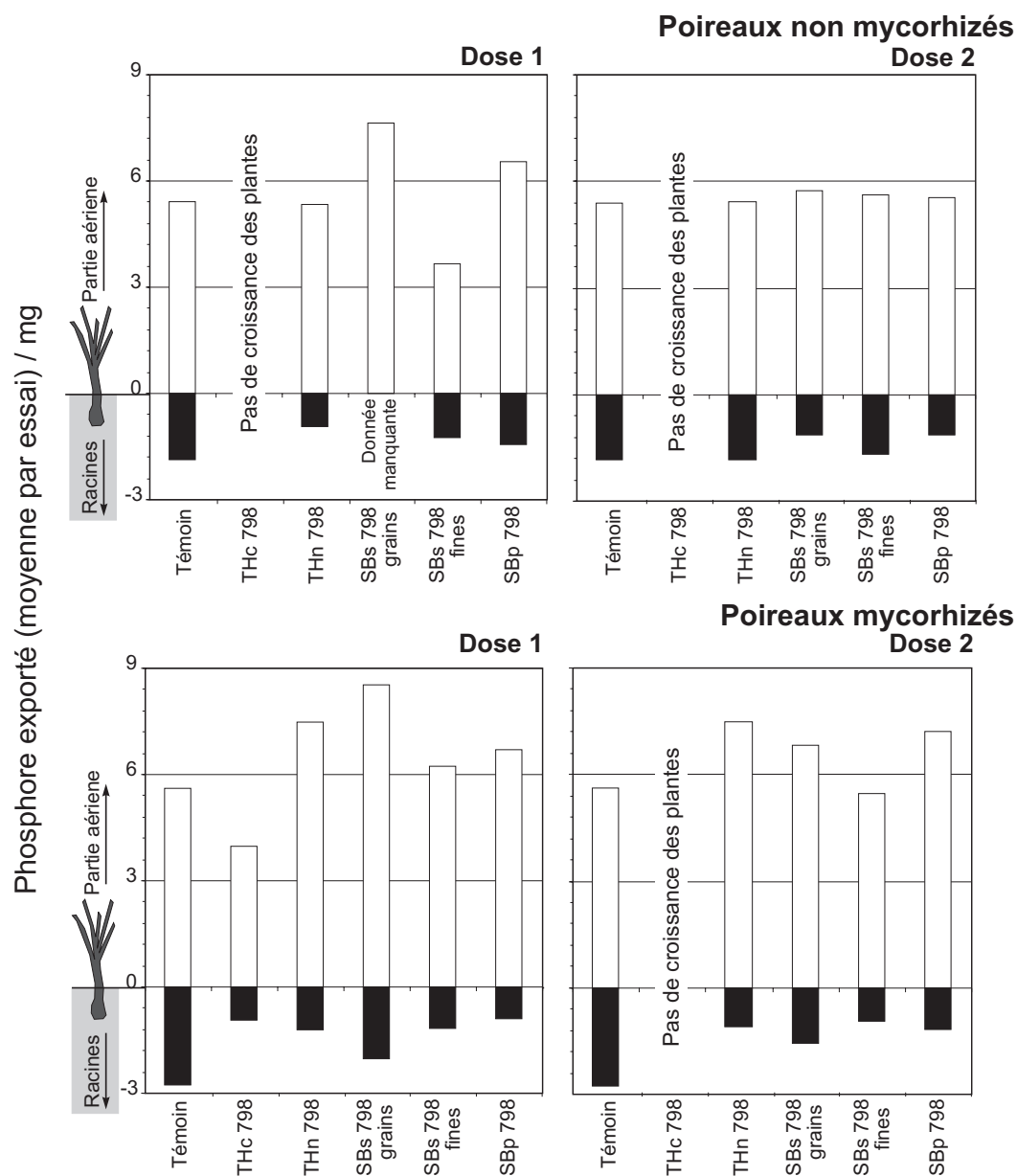


Figure 10.19 – Quantités estimées de phosphore exporté dans les racines (en noir) et la partie aérienne des poireaux (en blanc).

Les résultats obtenus montrent que la présence des boues a peu d'effet sur la concentration de la partie aérienne des plantes en phosphore. Au mieux, elle favorise une légère augmentation des teneurs, dans le cas des plantes mycorhizées.

L'échantillon SBs798_{grains} semble cependant faire exception. Dans le cas des faibles dosages (dose 1), la partie aérienne des poireaux cultivés en présence de cette boue est, en effet, plus riche en phosphore.

Dans le cas des racines en revanche, les concentrations sont plus faibles en présence de boue que pour le témoin. Seuls les plants cultivés en présence de l'échantillon THc798 (quand ils se sont développés, c'est-à-dire en présence de mycorhizes et pour la dose 1), présentent des concentrations comparables à celles du témoin. Les valeurs plus élevées dans le cas des plantes témoins et des plantes cultivées en présence de boues chaulées tendent à montrer que la carence du milieu en phosphore incite les poireaux à constituer des réserves racinaires. Mais pour confirmer cette hypothèse, il conviendrait de disposer d'une étude statistique.

En l'absence de mycorhizes, les quantités totales de phosphore exportées, qui reflètent les variations conjuguées de la production de matière sèche et des concentrations en phosphore ne font pas apparaître de tendance claire. Seuls les poireaux cultivés en présence des boues SBs798_{grains} se distinguent par une exportation importante. Ces derniers présentaient conjointement une production importante et des concentrations assez élevées en phosphore.

En règle générale, la mycorhization se traduit par une exportation plus importante. En outre, dans le cas des plantes mycorhizées cultivées en présence de boues non chaulées, la quantité de phosphore exportée par la partie aérienne est supérieure à celle des témoins.

10.4 Synthèse sur la mobilité et la bio-disponibilité du phosphore des boues

Deux approches complémentaires nous ont permis de préciser la mobilité et le caractère assimilable du phosphore des boues. Il s'agit de l'étude « d'isothermes de libération » (dissolution ou désorption) et de la cinétique de dilution isotopique de ^{32}P . Le caractère « bio-disponible » du phosphore des boues a fait l'objet d'investigations par des essais de croissance en serre.

Pour exprimer les résultats des cinétiques de dilution isotopique, une expression modifiée de l'évolution de la radioactivité en solution a été proposée. Celle-ci décrit l'évolution de la radioactivité à partir du temps $t = 0$ d'injection du traceur. L'intérêt de ce formalisme est de permettre l'estimation du flux d'échange de phosphore entre la solution et l'échantillon. Par ailleurs, pour estimer le facteur « quantité »

tel que défini au paragraphe 3.4.5, on s'interdit d'extrapoler l'équation empirique décrivant l'évolution de la radioactivité, pour des temps t trop importants.

Les conclusions des investigations portant sur la mobilité du phosphore des boues sont cohérentes et complètent les conclusions de la spéciation présentée au paragraphe 9.4.

Ainsi, dans les boues issues de stations biologiques dépourvues de déphosphatation, Le phosphore apparaît très mobile (et donc très facilement assimilable). Une part de ce phosphore facilement libéré en solution semble déjà présent sous forme dissoute dans la solution de la boue. On sait d'ailleurs que dans les stations équipées d'une déphosphatation biologique, le retour en tête potentiel du phosphore « relargué » par les boues, entraîne des contraintes d'exploitation.

Lors de l'ajout de sel de fer destiné en cours de traitement, les études de spéciations ont montré qu'une part du phosphore n'est pas précipitée sous forme de phosphates ferrique. Elle apparaît sous forme diffuse dans la matrice amorphe au microscope électronique à balayage (cf. 9.2). L'évolution des concentrations lors d'extractions successives, d'isothermes réalisées en conditions alcalines ou en présence de NaCl, semblent montrer que les concentrations en phosphore de la solution sont alors contrôlées par des phénomènes de sorption. En revanche, lorsque la boue subit un apport de chaux, la fraction mobile du phosphore disparaît.

L'étude des cinétiques de dilution isotopique du ^{32}P dans un mélange comportant du sol et des boues semble indiquer une influence des boues non chaulées sur la mobilité du phosphore du sol.

Enfin, la réalisation de cinétiques de dilution isotopique en conditions anaérobies montre que l'apparition de conditions réductrices, à la faveur de l'activité biologique, affecte nettement le comportement du phosphore de toute les boues non chaulées.

Dans le cas des boues issues d'une déphosphatation biologique, ces condition entraîne une chute du Eh très importante. Il est résulte une augmentation significative du facteur « intensité », c'est-à-dire de la quantité de phosphore dissous dans la solution. En revanche, le facteur « quantité » diminue.

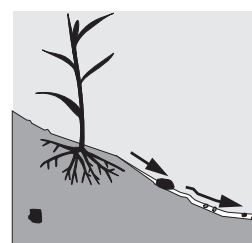
Dans les boues de déphosphatation physico-chimique en revanche, la baisse du Eh semble plus limitée. Le facteur « intensité » augmente aussi. Cependant les facteur « quantité » et « capacité » suivent la même tendance. Ces résultats montrent probablement qu'au moment de la mesure, la totalité du fer de la boue n'est pas réduit. C'est peut-être la raison pour laquelle la chute du Eh de la solution semble limitée (cas de l'échantillon SBp798). Cet état transitoire durant lequel le fer n'est pas entièrement réduit se traduit par une augmentation des surfaces réactives vis à vis du phosphore et un accroissement des facteurs « capacité » et « quantité ».

L'étude de la « bio-disponibilité » par des essais de croissance de poireaux en vase de végétation, est plus difficile à interpréter en raison de la variabilité des résultats, notamment en ce qui concerne le taux de mycorhization. Les résultats les plus significatifs sont

- L'effet inhibiteur très net des boues chaulées que l'on explique par l'immobilisation du phosphore sous forme d'apatite.
- La limitation du développement racinaire sous l'effet des boues non chaulées, qui semble illustrer la meilleure nutrition phosphorée des plantes.

Mobilité du phosphore des boues dans l'environnement

C E CHAPITRE rapporte les résultats des suivis des caractéristiques des eaux de ruissellement sur un sol agricole amendé à l'aide de différents types de boues. Comme l'indique le chapitre 8, ce type de suivi a été réalisé pour des pluies naturelles, mais aussi lors de simulations de pluies intenses.



11.1 Étude des pertes en phosphores induites par le ruissellement naturel

11.1.1 Intensité du ruissellement

La figure 11.1 rapporte les volumes collectés au cours de la période de suivi du ruissellement, sur le site expérimental de Champ Noël. Les campagnes de prélèvement indiquées correspondent aux seules pluies ayant provoqué un ruissellement de surface.

Les volumes d'eaux récoltés ne peuvent être convertis en valeurs de coefficients de ruissellement. En effet, lors de ce suivi, seule la pluviométrie quotidienne a été relevée. Aussi, la durée et l'intensité des épisodes pluvieux à l'origine du ruissellement, ne sont pas exactement connus.

Au cours de la période d'observation, les précipitations cumulées ont atteint 460 mm. C'est un total légèrement inférieur à la pluie moyenne inter annuelle pour ces dix mois d'observation. Pendant cette période, seules 8 pluies ont provoqué un ruissellement significatif.

Par ailleurs, il n'y a pas de relation entre l'importance des épisodes pluvieux et les volumes récoltés. L'intensité du ruissellement dépend, en effet, de l'état de saturation du sol, de sa rugosité, du développement de la couverture végétale et de l'intensité instantanée de la pluie. L'effet de la couverture végétale est sensible durant toute la période de culture du maïs au cours de laquelle les épisodes pluvieux

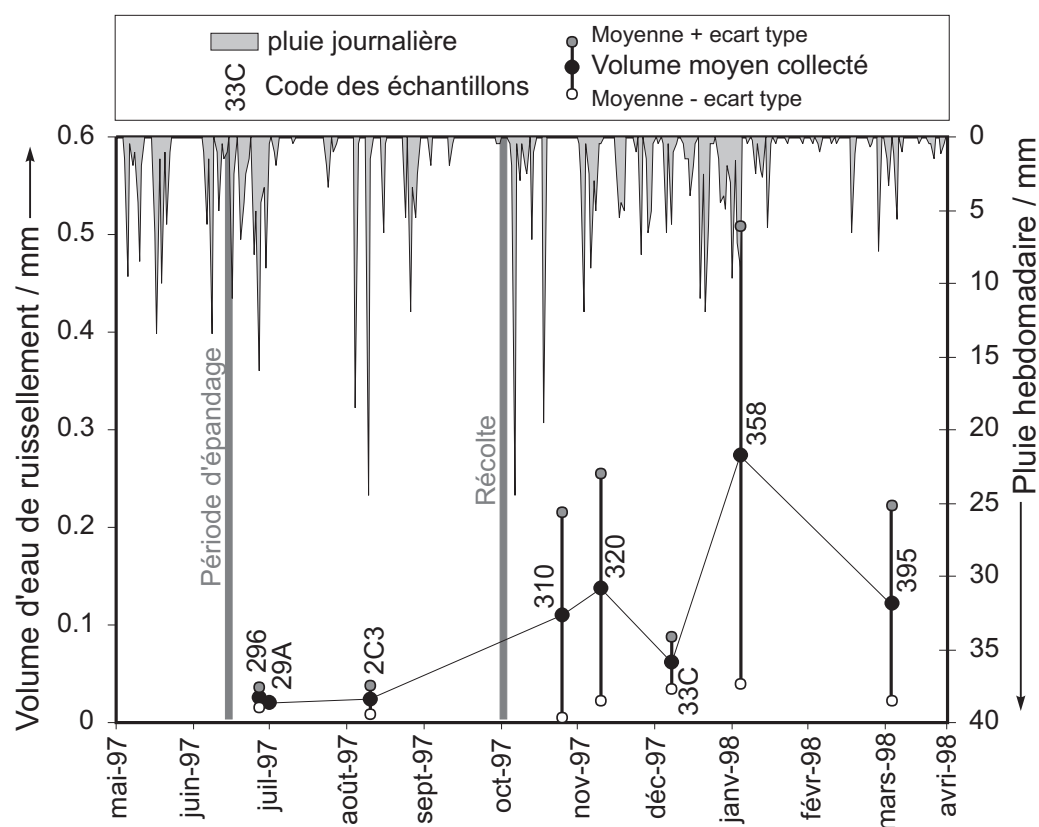


Figure 11.1 – Dates de prélèvement et volumes d'eau de ruissellement collectés. Les prélèvements correspondent aux seules pluies « ruisselantes » de la période de mesure.

intenses ne provoquent qu'un ruissellement limité (campagnes de prélèvement 296, 29A, 2C3). Cette limitation du ruissellement en début de suivi a probablement été accentuée par le protocole d'épandage des boues. En effet, l'enfouissement par binage du terrain a contribué à détruire la croûte de battance en cours de formation. Le ruissellement est d'ailleurs apparu plus intense sur des parcelles expérimentales contiguës.

L'intensité du ruissellement est très variable et semble dépendre d'hétérogénéités locales de l'état de surface du sol.

Pour une même pluie, l'intensité du ruissellement¹ s'avère variable d'un inter-rang à l'autre. La variabilité des volumes collectés lors d'une même campagne de prélèvement augmente d'ailleurs avec l'intensité moyenne du ruissellement. Les hétérogénéités locales des surfaces semblent donc jouer un rôle prédominant à l'égard du ruissellement.

1. Dans ce chapitre, l'importance du volume d'eau collecté lors des épisodes pluvieux est considérée comme une indication de l'intensité du ruissellement. Certes, le terme d'intensité est employé abusivement puisque la durée des périodes de ruissellement n'est pas connue. Cependant, l'observation des pluies sur le terrain permet d'affirmer qu'en règle générale, les volumes élevés ont toujours été collectés lors des épisodes de ruissellement intenses.

11.1.2 Pertes en phosphore dans les eaux de ruissellement

Les flux² cumulés de phosphore exportés au cours de la période de mesure sont présentés pour chacun des inter-rangs à la figure 11.2.

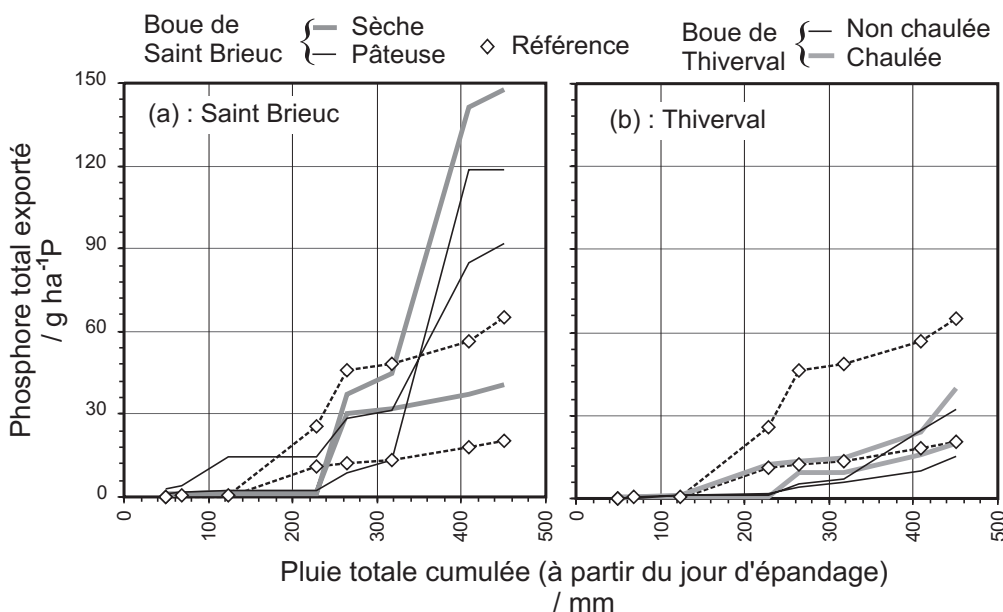


Figure 11.2 – Pertes cumulées de phosphore exportés par les eaux de ruissellement en fonction de la pluie cumulée. La perte totale est la somme des pertes de phosphore lié à la matière particulaire et des pertes de phosphore dissous.

Cette présentation fait apparaître la forte variabilité des pertes de phosphore qui sont comprises entre 20 et 150 g ha⁻¹ P. Ces flux sont très faibles en regard des quantités de phosphore apportées par les boues, qui sont comprises entre 36 et 90 kg ha⁻¹ P (cf. tableau 8.1, page 133).

Des différences significatives apparaissent aussi entre les inter-rangs ayant fait l'objet du même traitement. Ainsi, dans le cas des surfaces témoins, l'un des inter-rangs subit une perte en phosphore de 20 g ha⁻¹ et l'autre, situé à l'opposé du champ, subit une perte de 65 g ha⁻¹. De même, les surfaces ayant reçu des boues sèches de SAINT BRIEUC subissent respectivement des pertes de 40 et 150 g ha⁻¹. Les tendances observées pour chaque inter-rang, sont constantes au cours de toute la période de mesure : ce sont toujours les mêmes inter-rangs qui sont à l'origine des pertes les plus élevées.

Les pertes en phosphore sont très variables.

La figure 11.3 illustre le lien entre le phosphore total exporté et les volumes d'eau de ruissellement collectés. Cette présentation montre que les flux observés

2. Les pertes de phosphore mesurées se rapportent à une surface de ruissellement et à une durée de pluie. C'est la raison pour laquelle on peut les désigner comme des flux.

traduisent essentiellement les variations d'intensité du ruissellement.

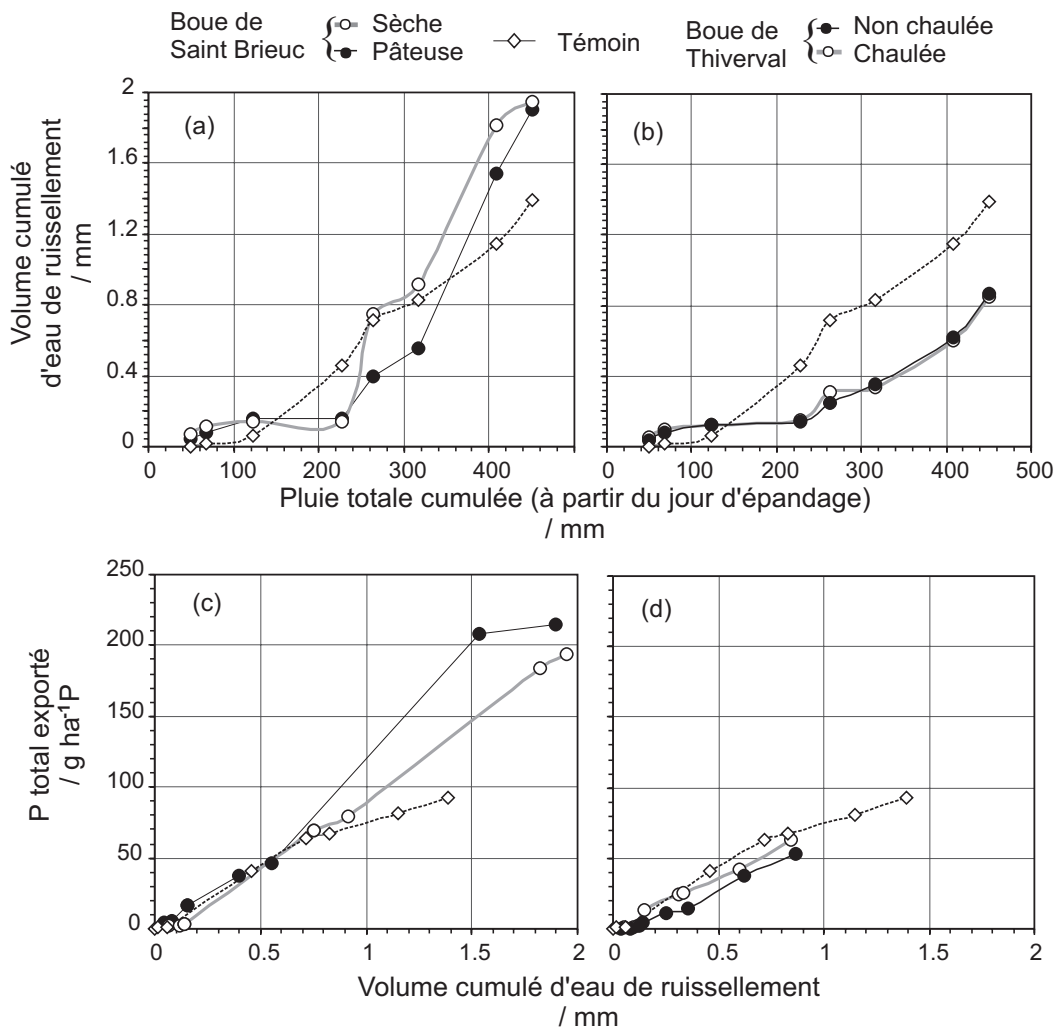


Figure 11.3 – Evolution des quantités cumulées d'eau de ruissellement avec le cumul des précipitations, sur les surfaces amendées à l'aide des boues de SAINT BRIEUC (a) et THIVERVAL-GRIGNON (b). Relation entre les pertes cumulées en phosphore et le cumul du ruissellement sur les surfaces amendées à l'aide des boues de SAINT BRIEUC (c) et THIVERVAL-GRIGNON (d). Dans cette présentation, le cumul est fait sur les deux inter-rangs correspondant à chaque traitement

Les volumes cumulés d'eau collectée (qui traduisent l'intensité du ruissellement) sont naturellement proportionnels aux précipitations. Cependant, la courbe qui représente l'évolution des volumes de ruissellement cumulés, en fonction de la pluie totale, voit sa pente augmenter vers la fin de la période de mesure. Cette tendance montre une « réponse » plus importante des différents inter-rangs à des pluies dont les intensités instantanées³ ne sont pas plus élevées qu'en début de suivi. Cette

3. On dispose des intensités horaires des pluies pour une station de mesure située à moins de 5 km du site expérimental. Cependant à l'échelle de l'heure, ces données météorologiques peuvent

augmentation du taux de ruissellement semble traduire une évolution observée sur le terrain : après la récolte du maïs, la rugosité du sol a lentement diminué. Lors des deux dernières campagnes de prélèvements, les inter-rangs à l'origine des intensités de ruissellement les plus importantes présentaient des indices de la formation localisée d'une croûte de battance.

La relation entre les précipitations et le ruissellement est variable. En revanche, la relation linéaire entre les flux de phosphore exporté et la quantité d'eau de ruissellement ne semble pas liée au traitement des surfaces.

Ces observations montrent clairement que les pertes en phosphore sont indépendantes de la présence de boue sur le champ. Elles reflètent plutôt les différences d'intensité de ruissellement qui sont elles mêmes le résultat d'hétérogénéités de la surface du sol.

La figure 11.4 montre la relation entre les flux de phosphore émis sous forme solide (rapportés à l'unité de surface agricole) et les flux de phosphore dissous.

Les pertes cumulées en phosphore sont directement liées à aux volumes cumulés de ruissellement.

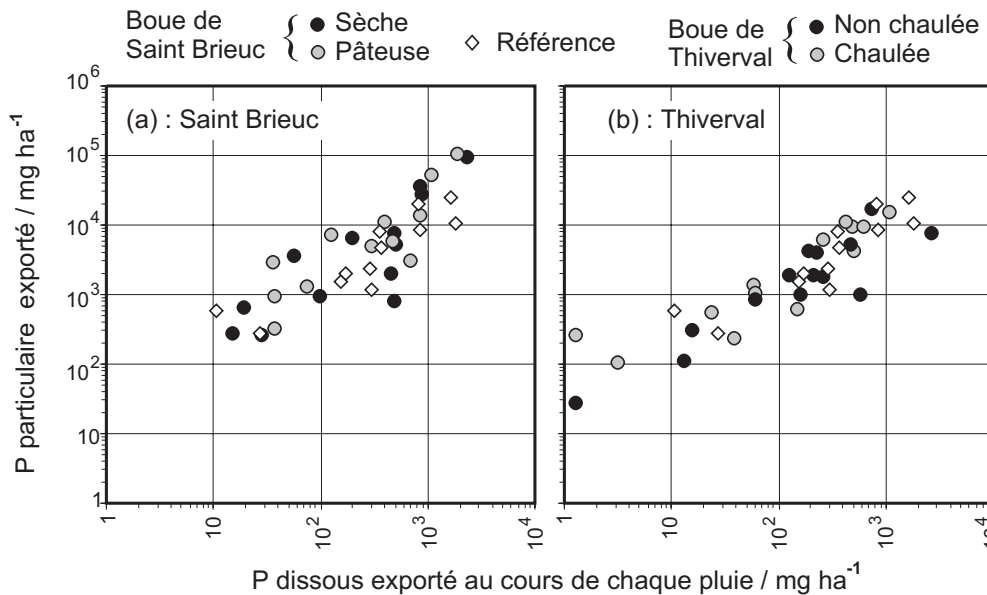


Figure 11.4 – Relation entre les pertes de phosphore liées à la fraction solide des eaux de ruissellement et les pertes en phosphore dissous.

Elle illustre encore la disparité des flux exportés (qui varient sur deux ordres de grandeur) et confirme l'indépendance entre les pertes en phosphore et la présence des boues sur les surfaces.

Cette présentation fait apparaître la corrélation positive entre les flux de phosphore dissous et particulaire transférés dans les eaux de ruissellement. Le coefficient

être décalées dans le temps par rapport au site de Champ Noël. Elles ne sont pas bien corrélées aux intensités de ruissellement. Aussi, ne seront-elles pas présentées ici.

Le phosphore particulaire représente plus de 90 % des pertes totales.

de corrélation entre ces deux flux, toutes surfaces confondues, est de 0,7. Le ratio moyen entre les flux est de l'ordre de 1/10. Les pertes totales de phosphore sont donc déterminées par la fraction particulaire qui représente environ 90 % du phosphore des eaux de ruissellement.

Les flux de phosphore particulaire sont étroitement liés à l'intensité du ruissellement. Le coefficient de corrélation entre ces deux variables atteint 0,95 (toutes surfaces confondues). Cette relation est illustrée par la figure 11.5.

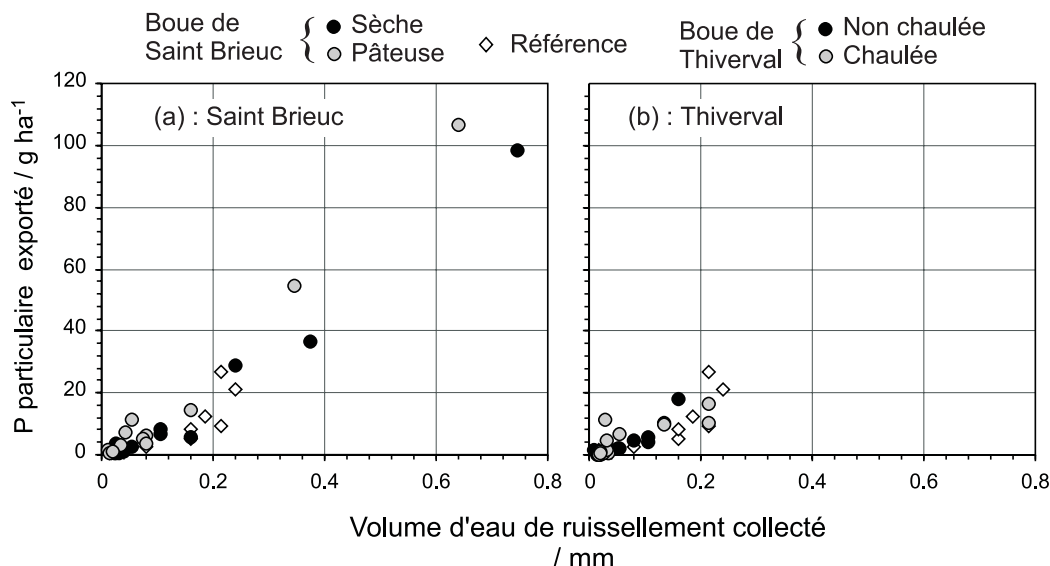


Figure 11.5 – Relation entre les pertes de phosphore lié à la fraction solides et l'intensité du ruissellement, pour chaque pluie.

Elle explique le lien entre les pertes totales en phosphore et les volumes de ruissellement cumulés. Ainsi, les pertes en phosphore sont contrôlées par un mécanisme simple :

- Le volume d'eau de ruissellement détermine la quantité de matière sèche exportée. Cette relation s'observerait pour des charges solides similaires dans les eaux de ruissellement. Mais elle est accentuée par corrélation entre l'intensité du ruissellement et l'intensité de l'érosion qui contribue à augmenter la charge solide lors des épisodes de ruissellement intense.
- La teneur en phosphore de la matière particulaire des eaux de ruissellement est relativement constante. Aussi, les pertes en phosphore sont directement liées à la quantité de matière particulaire exportée par les eaux de ruissellement.

En fait, les concentrations en phosphore de la matière particulaire des eaux de ruissellement varient légèrement. C'est ce qu'illustre la figure 11.6 qui montre la relation entre la charge solide et la concentration en phosphore particulaire des eaux collectées.

Cette présentation semble faire apparaître deux tendances, indépendamment

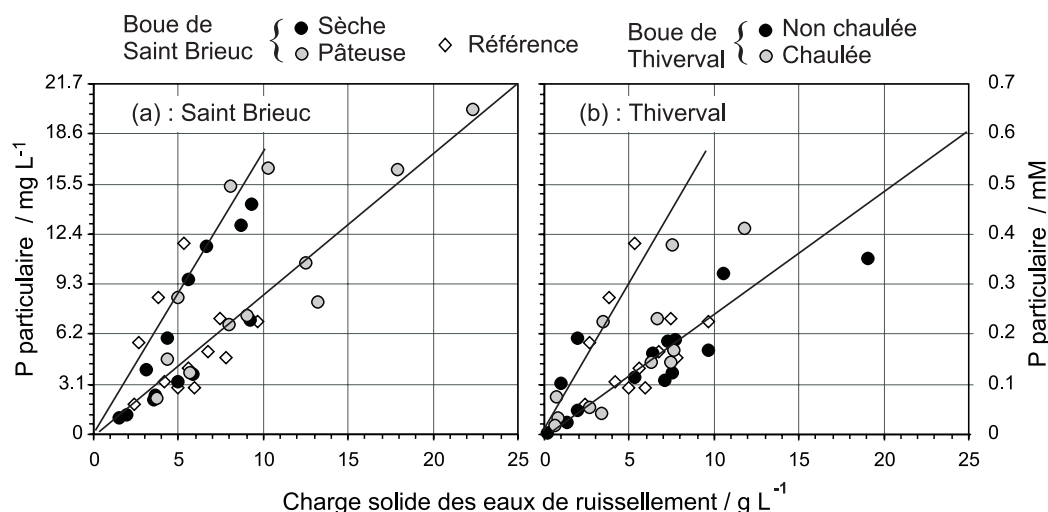


Figure 11.6 – Relation entre les concentrations en phosphore particulaire et la charge solide des eaux de ruissellement. Mise en évidence de deux tendances.

du traitement des surfaces. Une part des données s'aligne, en effet, suivant une droite dont la pente est proche de 0.85 mg g^{-1} . Cette valeur traduit la concentration moyenne en phosphore de la matière solide des eaux de ruissellement. Elle est comparable à la valeur de 0.9 mg g^{-1} , la teneur en phosphore du sol.

Cependant, d'autres points, notamment dans le cas des boues de SAINT BRIEUC s'alignent suivant une droite de pente 1.9 mg g^{-1} . Cette valeur, double de la concentration du sol, indique que la matière solide de l'eau de ruissellement est enrichie en phosphore.

Ces valeurs plus élevées s'observent au cours de la seconde moitié de la période de suivi, sur les inter-rangs qui génèrent le ruissellement le plus important. La figure 11.2 a permis de montrer que pour ces surfaces, lors des dernières campagnes de mesures, le ruissellement augmentait en raison de l'évolution de la surface du sol vers une croûte de battance. Ce phénomène s'accompagne classiquement d'une modification des caractéristiques du « sédiment⁴ » entraîné par les eaux de ruissellement (Cros-Cayot, 1996). Celui-ci s'enrichit généralement en particules fines de sol constituées essentiellement d'argiles (au sens minéralogique du terme) et d'oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium. Ainsi, l'enrichissement en phosphore du sédiment peut refléter cette variation de composition. En effet, les particules fines du sol sont des puits préférentiels de phosphore, dans des sols non-carbonatés (cf. § 2.3).

La matière particulaire des eaux de ruissellement peut présenter des concentrations en phosphore plus élevées que le sol, liées à la forte teneur en particules fines.

4. Le terme de sédiment est parfois utilisé pour désigner la matière particulaire entraînée par les eaux de ruissellement, même si cette dernière n'a pas encore sédimenté au moment de la mesure.

11.1.3 Concentrations en phosphore dissous et acquisition des caractéristiques chimiques de l'eau de ruissellement

En dépit de la nette prédominance de la fraction particulaire du phosphore, les formes solubles ne doivent pas être négligées. En raison de leur rôle éventuel dans l'accroissement des concentrations dans le réseau hydrologique, elles peuvent participer directement à l'eutrophisation. En effet, les eaux de ruissellement telles que recueillies au champ n'atteignent pas directement l'exutoire du bassin versant (sauf cas de parcelles cultivées en bordure de rivière). La phase de transfert entre le champ et la rivière donne généralement lieu à une première sédimentation (la charge particulaire des eaux recueillies est élevée par rapport à celle des rivières voisines). Cette période de transfert peut aussi se traduire par des infiltrations dans les zones à plus faible vitesse (flaques, fossés). Cependant lorsque les sols sont saturés, l'infiltration est limitée. Ainsi, alors qu'une part significative de la fraction particulaire des eaux de ruissellement initiales est susceptible de se déposer par sédimentation au cours du transfert, une proportion plus importante du volume d'eau et des substances dissoutes peut participer au débit de l'exutoire. Les travaux de Dorioz *et al.* (1989) illustrent ce phénomène de déposition des sédiments riches en phosphore le long des cours d'eaux d'un sous bassin versant du lac léman.

La figure 11.4 a permis de montrer que les pertes en phosphore dissous sont indépendantes de la présence de boues à la surface du sol et sont corrélées aux pertes en phosphore totale. La corrélation avec les flux de phosphore total traduit surtout le rôle de l'intensité du ruissellement qui conditionne l'ensemble des pertes.

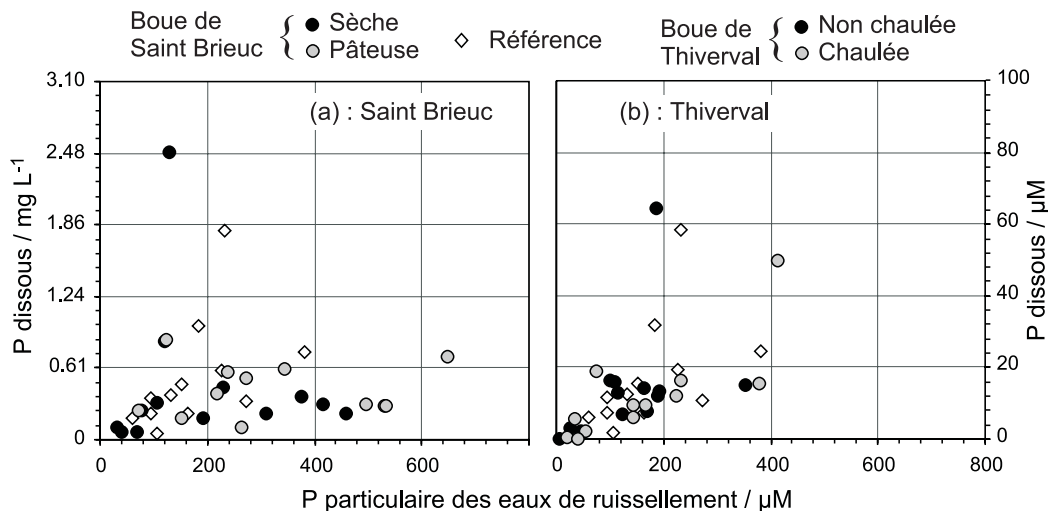


Figure 11.7 – Relation entre les concentrations en phosphore dissous et les teneurs en phosphore particulaire dans les eaux de ruissellement

Les concentrations en phosphore dissous dépendent d'un nombre important de paramètres, ce qui ne permet pas de distinguer des tendances marquées. Ainsi, la

figure 11.7 indique une relation faible entre les teneurs des eaux en phosphore particulaire et leurs concentrations en phosphore dissous. Le coefficient de corrélation entre ces variables, toutes surfaces confondues, est petit ($\rho=0.25$).

De même, la figure 11.8 fait apparaître une corrélation positive limitée entre les concentrations en phosphore dissous et la charge solide des eaux de ruissellement. Cette relation illustre le transfert d'une part du phosphore de la matière particulaire dans la solution, par des processus de dissolution ou de désorption.

En règle générale, les concentrations en phosphore dissous observées dans les eaux de ruissellement sont supérieures aux teneurs mesurées au laboratoire pour des isothermes de désorption réalisées avec la même charge solide. Ce constat semble indiquer une plus grande labilité du phosphore lié à la fraction particulaire des eaux de ruissellement.

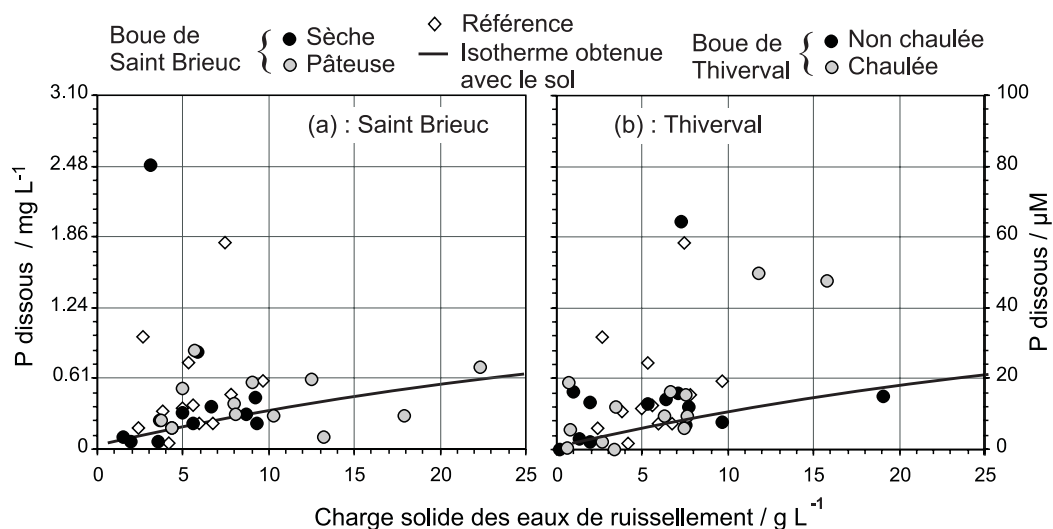


Figure 11.8 – Relation entre les concentrations en phosphore dissous et la charge solide des eaux de ruissellement.

Cette observation peut être mise en parallèle avec la composition des sédiments entraînés par l'eau de ruissellement. On sait, en effet, que ces derniers sont généralement enrichis en particules fines Proffitt et Rose (1991). Ce phénomène est d'ailleurs plus sensible lorsque l'érosion s'intensifie à la faveur de la formation d'une croûte de battance. Or ces particules fines constituent des surfaces d'adsorption préférentielles pour le phosphore. Il n'est donc pas surprenant qu'elles libèrent des quantités plus importantes de phosphore lors de leur mise en suspension dans l'eau. En comparaison, le sol brut comporte plus de particules non réactives vis à vis du phosphore (quartz, feldspaths).

L'étude des caractéristiques chimiques des eaux de ruissellement fait apparaître quelques tendances significatives. Cependant, elle ne donne que peu d'éléments

d'interprétation des concentrations en phosphore. Pour cette raison, nous ne détaillerons pas ici toutes les relations observées. Le tableau 11.1.3 met en évidence les principales relations qui lient les teneurs des solutés majeurs dans les eaux de ruissellement.

Les sources des ces éléments dissous sont les minéraux du sol sujets à l'altération géochimique, les sels marins (pour Na^+ et Cl^- et dans une moindre mesure K^+), les cations du complexe échangeable du sol ainsi que la minéralisation de la matière organique. Pour des raisons cinétiques la minéralisation de la matière organique ou la dissolution des minéraux ne peuvent jouer un rôle important dans la composition de l'eau de ruissellement. Celle-ci est contrôlée par des phénomènes de désorption rapides et par la diffusion de solutés déjà présents dans la solution du sol.

A ce sujet, il faut rappeler que pour des raisons pratiques les filtrations des échantillons se poursuivent parfois jusqu'à 24 heures après le prélèvement. De plus les prélèvements sont réalisés à l'issue d'épisodes pluvieux importants qui représentent souvent plusieurs heures. Les teneurs en éléments dissous traduisent donc le résultat d'un d'équilibre prolongé. Elles ne sont pas nécessairement caractéristiques de l'eau qui s'écoule sur le sol, lors de la pluie.

Parmi les relations significatives quant aux mécanismes d'acquisition de la qualité des eaux de surface, on notera une corrélation importante entre les teneurs en chlorure et les concentrations en sodium. Les concentrations de ces solutés sont très variables (de $15\text{ }\mu\text{M}$ à 1 mM pour Na^+ et de $65\text{ }\mu\text{M}$ à $1,4\text{ mM}$ pour Cl^-). Les valeurs les plus élevées coïncident généralement avec les derniers prélèvements (période hivernale). Ces observations semblent indiquer l'origine marine des concentrations en sodium et chlorures. En hiver, ces apports s'accroissent en raison de la prédominance des vents d'Ouest. Cette observation a été faite sur le même secteur par Cros-Cayot (1996). Les concentrations mesurées ne sont pas pour autant le reflet direct des concentrations des eaux de pluie à l'origine du ruissellement. Les eaux qui s'écoulent à la surface du sol peuvent, en effet, se charger rapidement des sels déposés par l'ensemble des pluies non ruisselantes qui ont précédé.

Par ailleurs, les teneurs des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} sont bien corrélées aux concentrations en sodium (et donc en chlorure). De plus, le pH augmente avec les concentrations des ions Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ces relations peuvent traduire le résultat de l'adsorption compétitive des ions sodium sur le complexe adsorbant du sol. Celle-ci provoquerait alors la libération des autres cations et des protons adsorbés.

Il est probable que ces phénomènes interfèrent avec la libération des ions phosphates dans la solution. En effet, les teneurs en phosphore montrent des corrélations positives avec le pH, les concentrations des ions Cl^- ainsi que des trois cations Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ces corrélations sont relativement faibles mais pourraient résulter de la désorption du phosphore lié notamment aux oxy(-hydro)xydes de fer ou aux particules d'argile, sous l'effet du pH plus élevé.

Tableau 11.1 – Matrice des coefficients de corrélation entre les teneurs en solutés des eaux de ruissellement de Champ Noël.

	Vol.	pH	MES	P Part.	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	COT	IC
	L	g L ⁻¹	µM g ⁻¹	µM g ⁻¹	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM
Vol.	1	-0.12	0.22	0.16	-0.11	-0.22	-0.12	-0.07	0.14	-0.02	-0.09	-0.18	-0.16	-0.12	-0.50	-0.31
pH	-0.12	1	0.24	-0.03	0.53	0.66	0.56	0.26	-0.19	0.50	0.06	0.63	0.57	0.68	0.33	0.52
MES	0.22	0.24	1	-0.14	0.23	0.25	0.14	0.04	0.10	0.14	-0.02	0.27	0.26	0.27	-0.04	-0.19
P Part.	0.16	-0.03	-0.14	1	0.09	-0.16	0.02	-0.02	0.11	0.00	0.49	0.19	-0.03	0.05	-0.32	-0.29
PO ₄ ³⁻	-0.11	0.53	0.23	0.09	1	0.54	0.13	-0.04	0.04	0.33	0.19	0.49	0.53	0.58	-0.17	-0.07
Cl ⁻	-0.22	0.66	0.25	-0.16	0.54	1	0.62	0.20	-0.12	0.22	0.14	0.73	0.86	0.85	0.07	-0.08
SO ₄ ²⁻	-0.12	0.56	0.14	0.02	0.13	0.62	1	0.68	-0.14	0.26	0.16	0.65	0.76	0.71	0.18	0.15
NO ₃ ⁻	-0.07	0.26	0.04	-0.02	0.04	0.20	0.68	1	0.16	0.02	0.03	0.25	0.30	0.29	0.02	-0.15
F ⁻	0.14	-0.19	0.10	0.11	0.04	-0.12	-0.14	0.16	1	-0.36	0.01	0.19	0.11	0.12	-0.32	-0.33
NH ₄ ⁺	-0.02	0.50	0.14	0.00	0.33	0.22	0.26	0.02	-0.36	1	0.19	0.18	0.13	0.22	0.50	0.71
K ⁺	-0.09	0.06	-0.02	0.49	0.19	0.14	0.16	0.03	0.01	0.19	1	0.16	0.12	0.13	0.03	-0.22
Ca ²⁺	-0.18	0.63	0.27	0.19	0.49	0.73	0.65	0.25	0.19	0.18	0.16	1	0.86	0.93	-0.07	0.03
Na ⁺	-0.16	0.57	0.26	-0.03	0.53	0.86	0.76	0.30	0.11	0.13	0.12	0.86	1	0.94	-0.13	-0.23
Mg ²⁺	-0.12	0.68	0.27	0.05	0.58	0.85	0.71	0.29	0.12	0.22	0.13	0.93	0.94	1	-0.04	-0.01
COT	-0.50	0.33	-0.04	-0.32	-0.17	0.07	0.18	0.02	-0.32	0.50	0.03	-0.07	-0.13	-0.04	1	0.62
IC	-0.31	0.52	-0.19	-0.29	-0.07	-0.08	0.15	-0.15	-0.33	0.71	-0.22	0.03	-0.23	-0.01	0.62	1

11.1.4 Evolution des caractéristiques chimiques des boues à la surface du sol

Les boues ne se désagrègent pas, à la surface du sol

L'absence d'incidence décelable des boues sur les teneurs en phosphore des eaux de ruissellement reflète sans doute une conséquence indirecte de la siccité des produits employés. En effet, l'observation de l'état du sol montre que les agrégats de boues restent cohérents, plusieurs mois après la période d'épandage. C'est ce qu'illustre la figure 11.9. Ainsi, les boues constituent-elles un matériel très peu mobilisé par l'érosion et donc peu susceptible de participer directement à la pollution des eaux de surface.

Le transfert du phosphore depuis les boues vers le sol ou vers les eaux de surface nécessite, par conséquent, le passage par la phase dissoute. Or le phosphore dissous compte pour une part marginale du flux de phosphore total exporté à chaque pluie. En outre, dans les eaux de ruissellement prélevées, les concentrations en solution étaient en équilibre avec la fraction solide. Par conséquent la légère augmentation de phosphore soluble éventuellement occasionnée dans l'eau de ruissellement par la présence de boues sur le sol est indécelable.

Le transfert des nutriments (éventuellement des polluants) de la boue dans l'environnement nécessite donc une solubilisation préalable. De plus, compte tenu des taux de ruissellement très faibles observés (cf. figure 11.3 (a) et (b)), l'essentiel des solutés issus de la boue est transféré dans le sol. De cette façon, la présence de boues sans conséquences décelables sur la qualité des eaux de ruissellement, peut favoriser, en revanche, l'enrichissement du sol en nutriments ou en polluants. Il est difficile d'apprécier l'importance de ce transfert par l'analyse du sol, faute de connaître le volume de sol concerné par la diffusion des solutés issus de la boue. En revanche, ainsi que l'indique le paragraphe 8.1, l'évolution des caractéristiques des boues à la surface du sol a fait l'objet d'investigations. Seuls les résultats concernant les boues « âgées » de deux mois sont ici rapportés, car à la suite d'un séjour plus long (4 mois), les échantillons de boues montraient clairement des traces de « contamination » par les particules fines du sol.

Les concentrations en éléments majeurs⁵ des boues, analysées par ICP-AES, ont toutes augmenté lors du séjour sur le champ. Ce résultat est la conséquence de la minéralisation de la matière organique, qui conduit à une diminution significative du poids de matière sèche et donc une augmentation corrélative des teneurs des éléments analysés (exprimées en % du poids de matière sèche). Pour quantifier l'éventuelle lixiviation des éléments il convient donc de comparer les concentrations rapportées au poids de matière non volatile. C'est ce qu'illustre la figure 11.10.

Cette présentation fait apparaître la diminution des concentrations de la plupart des éléments mesurés et l'augmentation des teneurs en silicium, potassium et titane. Dans la mesure où l'absence de « contamination » des boues par le sol a été

5. Ne sont pas concernés par cette mesure : le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote.

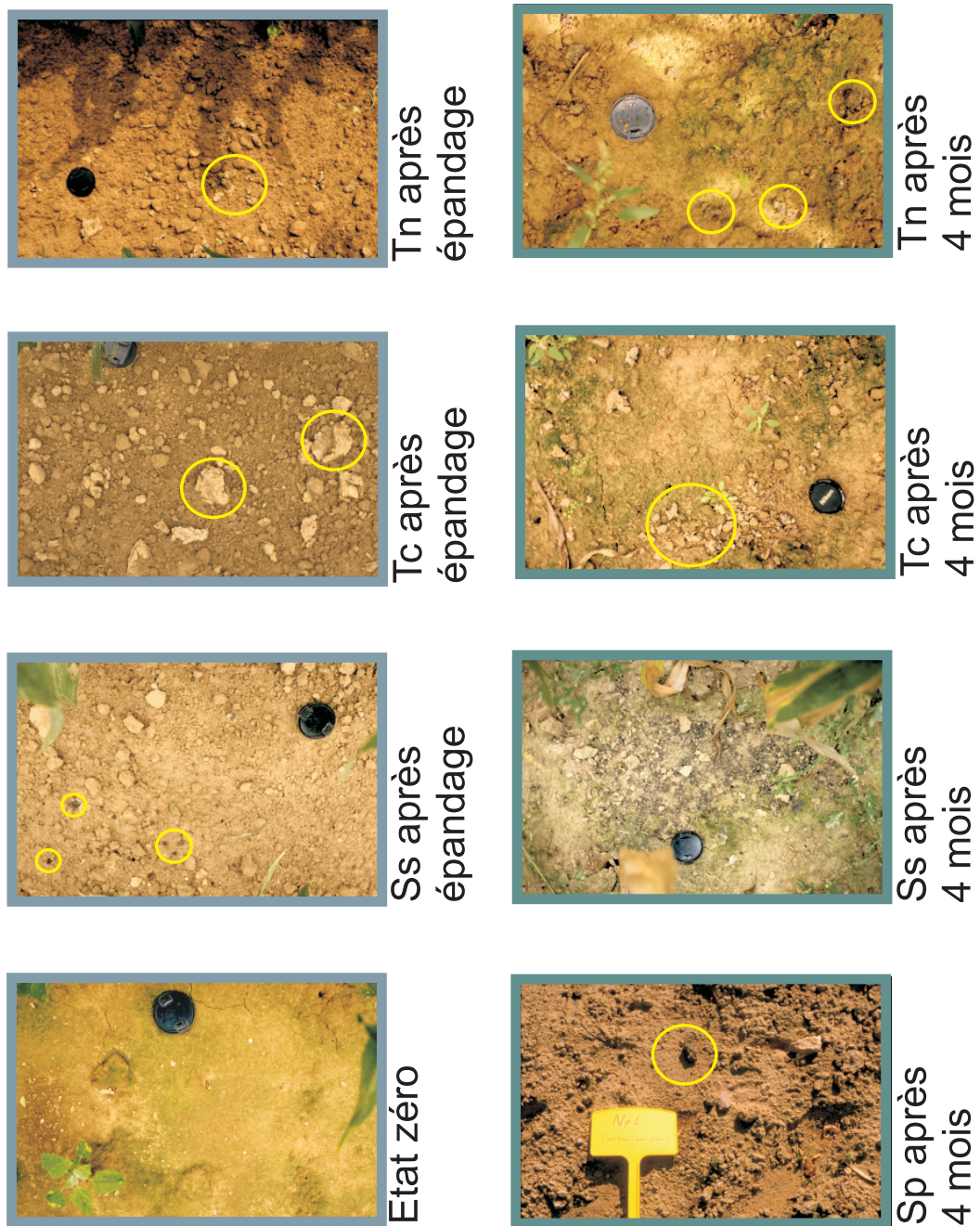


Figure 11.9 – Evolution de l'aspect du sol et des agrégats de boues lors du suivi du ruissellement naturel sur la parcelle de Champ Noël.

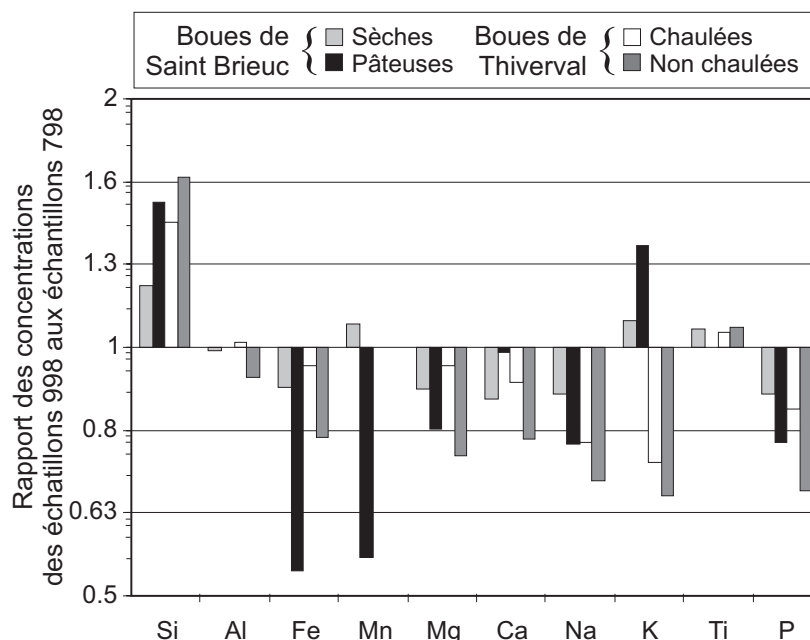


Figure 11.10 – Evolution des concentrations des éléments majeurs dans les boues épandues sur le champ. Les histogrammes représentent le ratio des teneurs entre les boues ayant séjourné sur le champ et les boues « fraîches ». Les concentrations utilisées sont reportées au poids de matière non volatile. L'échelle verticale de ce graphique est logarithmique.

vérifiée, lors du prélèvement, les accroissements de teneurs ne traduisent que des augmentations relatives, liées à la lixiviation ou au lessivage des autres éléments. Le silicium est l'élément qui présente, pour toutes les boues, l'accroissement relatif de teneur le plus élevé. Il est probable que ce dernier soit très peu sujet à la lixiviation. L'analyse de la composition minéralogique des boues présentée au paragraphe 9.2 a d'ailleurs montré que le silicium était essentiellement présent sous forme de quartz et de feldspaths potassiques. Ces minéraux sont très résistants à l'altération. Ainsi, en normalisant les concentrations au silicium, on peut évaluer assez précisément le lessivage réel des autres éléments. Ce calcul est présenté à la figure 11.11.

Cette présentation fait apparaître des pertes significatives en phosphore : environ 26 % dans le cas des boues sèches de SAINT BRIEUC, 49 % pour les boues pâteuses de SAINT BRIEUC, 41 % dans le cas des boues chaulées de THIVERVAL-GRIGNON et enfin 58 % pour les boues non chaulées de THIVERVAL-GRIGNON. La hiérarchie des pertes confirme les conclusions de l'étude de la mobilité du phosphore des boues (cf. § 10.1 et 10.2). En effet, le séchage dans le cas des boues de SAINT BRIEUC comme le chaulage dans le cas des boues de THIVERVAL-GRIGNON contribuent à réduire les pertes.

Par ailleurs, le lessivage des cations Mg^{2+} , Ca^{2+} et Na^{+} , pour l'ensemble des boues traduit probablement la dissolution de minéraux solubles dans les conditions

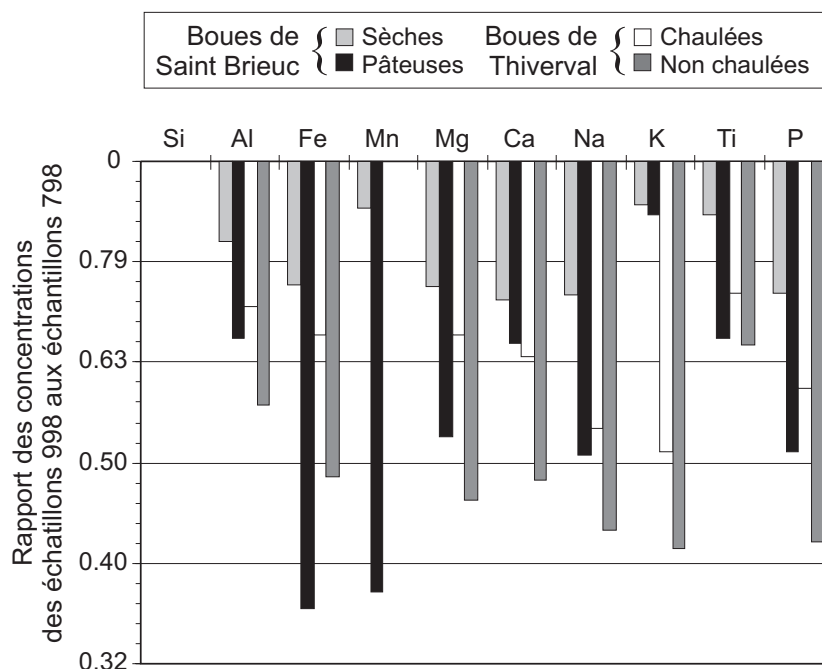


Figure 11.11 – Estimation des pertes en éléments majeurs dans les boues épandues sur le champ. L'histogramme représente le ratio des teneurs normalisées au silicium entre les boues ayant séjourné sur le champ et les boues « fraîches ». L'échelle verticale de ce graphique est logarithmique.

acides qui doivent prédominer au moins à l'interface sol boue. Une part des pertes en phosphore de la boue chaulée pourrait ainsi être attribuée à la dissolution d'apatite.

Dans le cas des boues de SAINT BRIEUC, la libération du phosphore s'accompagne de pertes élevées en fer et en manganèse. Ce phénomène est marqué dans le cas des boues non séchées. En ce qui concerne les boues de THIVERVAL-GRIGNON, les faibles concentrations en manganèse n'ont pas permis de réaliser une quantification fiable des pertes. Cependant, la perte en fer des boues non chaulées est aussi marquée.

La dissolution des minéraux calciques, dans l'environnement acide du sol, peut expliquer une partie des pertes en phosphore.

Ces observations fournissent une indication précieuse quant au mode probable de lixiviation du phosphore. On sait, en effet, que les formes oxydées du fer (hydroxydes de fer ferrique) et du manganèse (MnO_2) sont peu solubles. En revanche, en conditions anaérobies ces éléments sont solubilisés sous formes de Fe^{2+} et de Mn^{2+} (Stumm et Morgan, 1996; Duchaufour, 1995). Dans les sols hydromorphes ou dans les sédiments des plans d'eaux anoxiques, ce mécanisme s'accompagne de la libération du phosphore lié au fer (cf. § 3.3.6). Un phénomène similaire peut très probablement être invoqué pour expliquer la lixiviation du fer et du manganèse des boues. En effet, les boues riches en matière organiques, sont le lieu d'une activité bactérienne intense. L'oxygène de la solution y est consommé très rapidement. Les essais de cinétique de dilution isotopique menées en conditions anaérobies ont

Le départ du phosphore est probablement favorisé par le passage du fer à l'état réduit lors de l'apparition de conditions anaérobies.

d'ailleurs été l'occasion de montrer que deux grammes de boues (en poids de matière sèche) suffisaient à faire passer 0,5 L d'eau en condition réductrices en moins de cinq jours. Par temps suffisamment chaud, les agrégats de boues à la surface du sol peuvent donc constituer des micro-sites réducteurs lorsqu'ils sont humides (à la suite d'une pluie). De nouvelles précipitations favorisent alors un départ rapide du fer et du manganèse sous forme réduite ainsi que du phosphore initialement associé au fer ferrique.

Pour les échantillons de boues sèches de SAINT BRIEUC, la formation possible de phases minérales mieux cristallisées de phosphates de fer sous l'effet du séchage peut protéger le fer de la réduction biologique. Mais surtout, la forme en granulés infra-centimétriques conduit à un ratio surface exposée/poids favorable au séchage rapide et à la diffusion de l'oxygène de l'air. Des conditions anaérobies ont donc peu de chances de se développer dans ces grains.

De même, dans le cas des boues chaulées de THIVERVAL-GRIGNON, la très forte réduction de l'activité bactérienne liée induite par le chaulage limite le risque d'anaérobie.

L'hypothèse d'une lixiviation sous l'influence de l'évolution du Eh au cœur des agrégat permet donc d'expliquer les pertes plus limitées de fer pour ces deux échantillons (et de manganèse pour les boues SBs798).

Bien que cet aspect sorte un peu du cadre du travail présenté ici, la lixiviation des principaux oligo-éléments des boues est présentée à la figure 11.12. Ce graphique reprend la convention de la figure 9.5 en classant les éléments par ordre d'importance dans les boues fraîches de SAINT BRIEUC. Il montre que les pertes sont généralement plus prononcées pour les éléments présents en concentration élevée dans les boues d'origine (Bi, Zn, Cd, Mo). Pour ces éléments aussi, le chaulage ou le séchage paraissent limiter la lixiviation.

11.2 Étude des pertes en phosphores induites par un épisode pluvieux intense simulé

Le présent paragraphe est consacré aux résultats du suivi des caractéristiques des eaux de ruissellement lors de simulations de pluies. Cette expérimentation est présentée au paragraphe 8.2. Cette étude de cas a donné lieu à deux articles. Le premier (Vanden Bossche *et al.*, 1999a) est consacré aux relations entre les processus hydrologiques de génération du ruissellement et les pertes en nutriments. Le second (Vanden Bossche *et al.*, 1999b), reprend les conclusions du premier article quant aux processus hydrologiques et détaille les résultats obtenus en ce qui concerne la redistribution du phosphore à la surface du sol à l'issue de la simulation.

Ces deux articles constituent ici un premier paragraphe consacré aux interactions entre le ruissellement, l'érosion les pertes en phosphore et l'épandage des

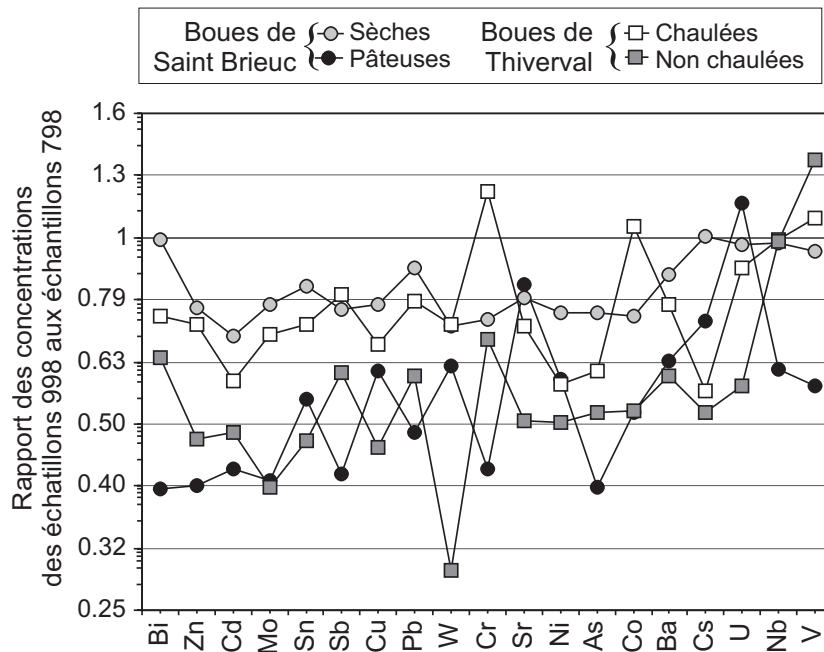


Figure 11.12 – Estimation des pertes d'oligo-éléments dans les boues épandues sur le champ. Les courbes représentent les ratios des teneurs normalisées au silicium entre les boues ayant séjourné sur le champ et les boues « fraîches ». L'échelle verticale de ce graphique est logarithmique.

boues. Ils sont complétés, au paragraphe 11.2.2 et 11.2.3 par une réflexion relative à la « bio-disponibilité » du phosphore des sédiments ainsi qu'une discussion sur la composition des sédiments. Ces derniers développements n'ont pas encore fait l'objet d'une publication.

11.2.1 Conséquences des apports de boues liquides sur le ruissellement, l'érosion et les pertes en phosphore

Les principales conclusions des articles qui suivent peuvent se résumer comme suit.

L'apport des boues liquides, réalisé cinq jour avant les simulations, affecte très nettement l'évolution de la surface du sol durant les pluies successives.

Ainsi, dans le cas de la *surface témoin*, la première pluie favorise la désagrégation des agrégats du sol et provoque une érosion liée à l'effet « splash ». C'est ce que dénote la charge solide importante des eaux collectées lorsque le ruissellement débute. Cette érosion permet l'apparition rapide de chemins préférentiels d'écoulement de l'eau. Elle favorise ainsi la contribution au ruissellement de l'ensemble de la surface, ce dont témoigne l'augmentation très brutale du débit de ruissellement au début de la seconde et de la troisième pluie. Les chemins d'écoulement préférentiels

La boue liquide préserve l'état de surface du sol et limite ainsi le ruissellement

engendrent l'apparition d'une « érosion de rigole » (rill erosion). La charge solide des eaux de ruissellement est alors proportionnelle à l'intensité du ruissellement (débit à l'exutoire). Cependant, elle diminue d'une pluie à l'autre ce qui indique la formation d'une croûte de battance à la surface du sol. Celle-ci résulte de l'érosion et accroît la vitesse de l'écoulement de surface qui entretient en retour l'érosion.

Sur l'*inter-rang test* en revanche, les boues forment une pellicule à la surface des agrégats ce qui limite l'évolution de la surface. Ainsi l'hydrogrome observé durant la seconde et la troisième pluie montre un accroissement progressif du débit de ruissellement jusqu'à la fin des simulations. Les ruptures de pente de l'hydrogrome, qui reflètent des augmentations brutales mais limitées de l'intensité du ruissellement, s'interprètent comme l'augmentation de la connectivité du réseau de flaques de la surface. Ainsi, l'évolution des débits collectés sur cet inter-rang indique que même à l'issue de la dernière pluie les chemins d'écoulement préférentiels ne sont pas entièrement déterminés.

La limitation des quantités ruisselées se traduit par une diminution du poids de sédiments érodés.

L'évolution ralentie de l'état de surface sur l'*inter-rang test*, a pour effet de diminuer par deux le volume total d'eau collecté par rapport à celui de la surface témoin. En outre l'érosion moins intense se traduit par une diminution de la charge solide des eaux de ruissellement. Celle-ci reste limitée, puisque la concentration moyenne en matière sèche atteint environ 92 % de celle de la surface témoin. Cependant ce phénomène est conjugué à la diminution des débits collectés. Il en résulte en une diminution du poids des sédiments exportés par un facteur 2,4.

La boue n'affecte pas les teneurs en phosphore de la fraction particulaire des eaux de ruissellement.

Les concentrations en phosphore de la matière particulaire des eaux de ruissellement ne sont pas affectées par les boues. Ce résultat s'explique notamment par les concentrations déjà élevées de phosphore dans le sol et la prédominance de particules de sol dans la matière solide exportée dans les eaux de ruissellement. Rappelons, en effet, que le poids de matière sèche apportée par les boues sur l'*inter-rang test* n'est que de 0.8 kg. C'est très peu en regard du poids de sol susceptible de participer à l'érosion.

A l'instar des échantillons récupérés lors de la pluie naturelle, les teneurs en phosphore de la matière solide des eaux de ruissellement sont nettement plus élevées que celles du sol. Elles atteignent en moyenne 2.6 g kg^{-1} alors que la concentration moyenne du sol est de 0.9 g kg^{-1} . Cette observation montre à nouveau que les particules principalement affectées par l'érosion (les particules fines du sol) correspondent à des phases plus riches en phosphore.

Enfin, comme dans les eaux de ruissellement naturelle (cf. § 11.1), le phosphore particulaire représente plus de 90 % des pertes totales en phosphore.

Ainsi, l'apport de boues qui occasionne une diminution sensible de l'érosion se traduit par une diminution corrélative des pertes en phosphore.

Les conséquences de l'épandage de la boue sont nettes en ce qui concerne les concentrations en phosphore dissous dans les eaux de ruissellement. Celles-ci sont multipliées par un facteur 3,7 par rapport à celles du témoin.

Cependant, la comparaison des concentrations des échantillons filtrés sur le terrain et des échantillons filtrés dans les 24 h qui suivent la simulation montre que les concentrations en phosphore dissous résultent d'une libération de phosphore initialement lié à la matière solide. Dès lors, deux mécanismes peuvent expliquer les fortes concentrations observées dans les eaux de ruissellement issues de la surface test :

- La boue épandue sur le sol a pu contribuer à accroître la fraction la plus labile du phosphore des particules du sol. On sait en effet que la boue liquide de LAON comporte une part de phosphore très mobile (cf. § 10.1). Une fraction de celle-ci peut s'adsorber sur les particules fines du sol sans pour autant en accroître significativement la teneur totale en phosphore, en raison des concentrations initiales déjà élevées.
- Cependant, l'accroissement limité de la fraction du phosphore faiblement lié à la matière particulaire ne suffit peut être pas à modifier aussi nettement les concentrations d'une solution en équilibre avec le sol. Il est possible que la boue affecte aussi la mobilité du phosphore initialement lié aux particules du sol (par modification du pH de la solution, complexolyse etc.).

Il semble difficile de déterminer le mécanisme en cause, compte tenu des données dont nous disposons. C'est d'ailleurs un point qui sera repris au paragraphe 11.2.2 consacré aux résultats de cinétique d'échange isotopique de ^{32}P sur des échantillons de sédiment.

On notera que contrairement aux observations de certains auteurs, réalisées à l'échelle de petits bassins versants (Dorioz et Ferhi, 1994), le pic de concentration du phosphore dissous et du phosphore particulaire coïncident. En fait, la surface sur laquelle l'expérimentation a lieu est beaucoup trop petite pour mettre en évidence une éventuelle séparation des flux.

Enfin, alors que la présence de boue n'a pas d'effet décelable sur la concentration de la matière solide entraînée par l'eau de ruissellement, elle affecte les teneurs en phosphore des sédiments déposés à la surface du sol. Ceux-ci peuvent atteindre jusqu'à 7 g kg^{-1} ce qui est 2,7 fois supérieur aux concentrations de la matière solide des eaux de ruissellement et 7,7 fois supérieur à la teneur du sol. Ces fortes concentrations sont associées à des teneurs élevées en matière organique. Ce résultat pose la question de la différence de composition entre des sédiments déposés à la surface

La boue entraîne une augmentation du P dissous, provenant de la fraction solide (désorption, dissolution)

La présence des boues se décèle dans les sédiments déposés à la surface du sol.

du sol et ceux qui sont exporté en dehors de la parcelle d'étude (récupérés ici dans les collecteurs). C'est un aspect qui sera repris au paragraphe 11.2.3 qui présente la mobilisation d'autres éléments à la surface du sol.

Les pages qui suivent correspondent aux deux articles relatifs à la simulation de pluie. Le commentaires des résultats des cinétiques de dilution isotopiques effectuées sur les sédiments est reporté à la page 250.

11.2.2 Fraction assimilable du phosphore de la matière solide des eaux de ruissellement

Lors des simulations de pluie, des échantillons moyens de l'eau de ruissellement ont été confectionnés (cf. 8.2). La matière sèche de ces échantillons, récupérée par filtration, a alors fait l'objet d'expériences de cinétiques de dilution isotopique telles que décrites au chapitre 7.2.

L'évolution de la radioactivité d'une solution marquée en contact avec les échantillons de sédiments est présentée à la figure 11.13.

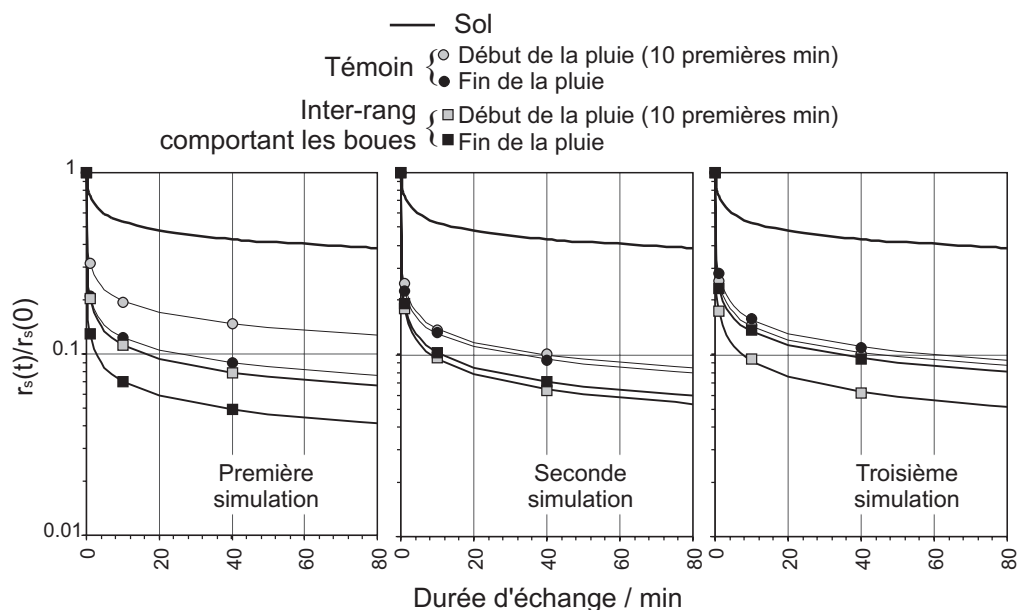


Figure 11.13 – Résultats des cinétiques de dilution isotopique réalisées à l'aide des sédiments récupérés dans les eaux de ruissellement lors des simulations de pluie. L'évolution de la radioactivité spécifique de la solution est présentée selon une échelle logarithmique de façon à faciliter la distinction des échantillons. Les prélèvements de sédiments en provenance de l'inter-rang test, pour les dix premières minutes de ruissellement, n'atteignaient pas les 10 g habituellement employés pour ce type d'analyse. Les courbes présentées pour ces échantillons ont été réalisées avec des charges solides plus faibles.

Cette présentation montre que la radioactivité de la solution décroît plus vite au cours de ces essais de dilution isotopique que lors d'essais réalisés à l'aide d'échantillons de sol. De plus la concentration en phosphore dissous dans la solution (facteur intensité) est plus élevée. La quantité de phosphore particulaire impliquée dans l'échange isotopique est donc plus importante. C'est ce que résume le tableau 11.2. Celui-ci confirme l'augmentation de la mobilité du phosphore invoquée pour expliquer les quantités importantes de phosphore dissous libérées dans les échantillons d'eau de ruissellement. En effet, la valeur Q_τ , définie comme un indice de la quantité de phosphore impliquée dans l'échange isotopique est 2 à 3 fois plus importante pour les échantillons de sédiment en provenance de l'inter-rang test que pour ceux

Tableau 11.2 – Synthèse des résultats des essais de dilutions isotopique réalisés sur les échantillons de sédiments récupérés lors de simulation de pluie à Champ Noël.

Echantillon		Test		Témoin	
Paramètre		ϕ	$Q\tau$	ϕ	$Q\tau$
		/ g kg-1 min-1	/ g kg-1	/ g kg-1 min-1	/ g kg-1
Sol				0.012	0.051
Première simulation	Début	1.16	0.24	0.95	0.14
	Fin	1.89	0.16	2.78	0.12
Seconde simulation	Début	1.59	0.32	0.80	0.13
	Fin	1.44	0.20	0.81	0.13
Troisième simulation	Début	1.36	0.38	0.75	0.13
	Fin	0.56	0.21	0.82	0.13

du témoin. C'est un constat important car il indique que la matière particulaire des eaux de ruissellement en provenance de la surface test, présente un risque plus important de favoriser l'eutrophisation.

Les résultats obtenus comparés à ceux du sol brut confirment aussi que la matière solide des eaux de ruissellement comporte une part plus importante de phosphore facilement échangeable du sol, même dans le cas des échantillons provenant de la surface témoin.

La quantité $Q\tau$ est constante pour les sédiments issus de la surface témoin. En revanche, pour les sédiments de l'inter-rang test :

- elle semble diminuer au cours d'une même pluie ;
- elle s'accroît d'une pluie à l'autre.

Compte tenu des données dont on dispose, l'interprétation de ce résultat relève de la spéculation. Il est possible que la diminution de la valeur $Q\tau$ au cours d'une même pluie témoigne d'une variation de la composition du sédiment avec l'augmentation de l'intensité du ruissellement. En revanche, l'accroissement de la valeur moyenne de $Q\tau$ d'une pluie à l'autre semble indiquer une augmentation de l'effet de la boue. Ce résultat peut traduire une réaction de la boue sur les particules du sol favorisée par les conditions de saturation (libération des ions phosphates des boues qui s'adsorbent sur les particules du sol, effet des boues sur le pH de la solution du sol etc.).

Les sédiments, en particuliers ceux qui proviennent de la surface test, comportent plus de phosphore échangeable que le sol.

La valeur $Q\tau$ est supposée inférieure à Q la quantité totale de phosphore impliqué dans l'échange isotopique. La différence moyenne de $Q\tau$ entre les sédiments issus de la surface test et ceux qui proviennent de la surface témoin atteint cependant $0,12 \text{ g kg}^{-1}$. Cette concentration attribuée à l'ensemble du sédiment collecté au cours des trois simulations représente près de $60 \text{ g ha}^{-1} \text{ P}$. C'est un total faible en regard de la quantité de phosphore exporté (environ $1.2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}$ sur la par-

celle test). Il est donc possible que l'augmentation du phosphore échangeable du sédiment de la surface test provienne entièrement du phosphore libéré de la boue puis adsorbé sur les particules de sol, sans pour autant affecter significativement la concentration du sédiment en P total.

Notons que le calcul des quantités $E_{Pie}(t)$ par la formule proposée par Fardeau (1993) conduit à une conclusion différente. On obtient, en effet, une augmentation significative de la valeur $E_{Pie}(1an)$ (résultat non détaillé ici). L'importance du stock de phosphore correspondant ne peut alors être attribué à du phosphore initialement libéré par les boues et adsorbé ensuite sur les particules du sol. En effet, un tel mécanisme se répercuterait sur la teneur totale des boues en phosphore. Ce constat suggère alors que la boue modifie la mobilité du phosphore initialement adsorbé sur les particules du sol. Nous pensons que si rien ne permet d'infirmer cette hypothèse, les résultats de la dilution isotopique sont en fait insuffisants pour la démontrer. Les valeurs obtenues ici pour $E_{Pie}(1an)$ illustrent ici le risque de divergence de la formule empirique qui décrit l'évolution de $r_s(t)$, pour des valeurs de t élevées.

11.2.3 Composition des sédiments déposés à la surface du sol

Les caractéristiques des sédiments collectés à la surface du sol, à l'issue de la dernière simulation, mettent clairement en évidence le dépôt conjugué de phosphore et de matière organique (Vanden Bossche *et al.*, 1999a) .

Les échantillons se classent, selon teneurs en phosphore et en matière organique, dans l'ordre suivant :

zone d'érosion < fond des rigoles < surface préservée de l'érosion en rigole < zone de sédimentation.

Ces matériaux accumulés sur la surface du sol semblent ainsi présenter des indices de contamination par les boues qui n'étaient pas détectables sur les sédiments récupérés dans les eaux de ruissellement. Ce constat pose le problème de la nature des sédiment collectés.

Pour comparer les caractéristiques des différents prélèvements, les teneurs ont été corrigés des légères variations de poids des échantillons en considérant qu'au delà de 1 gramme le matériau prélevé avait les caractéristiques du sol brut. L'analyse des majeurs fait alors apparaître d'autres tendances significatives. Ainsi, les échantillons classés dans l'ordre précédent montrent une diminution des teneurs en silicium et une augmentation corrélative des teneurs en aluminium, en potassium, en fer et en magnésium. Par ailleurs, on dispose d'analyses de diffraction des rayons X, réalisées sur des échantillons de sédiments collectés dans des eaux de ruissellement de la même parcelle expérimentale par Cros-Cayot (1996). Ces analyses mettent notamment en évidence la présence de quantités significatives de Chlorite, d'Illite (essentiellement de la Muscovite et probablement de la Phengite et de la Paragonite) ainsi que de Biotite. La figure 11.14 montre clairement que l'évolution conjointe des teneurs en silicium, aluminium, fer et potassium de ces matériaux s'explique par une augmentation de la proportion des argiles.

Les sédiments déposés à la surface du sol sont enrichis en P, en matière organique mais aussi en argiles.

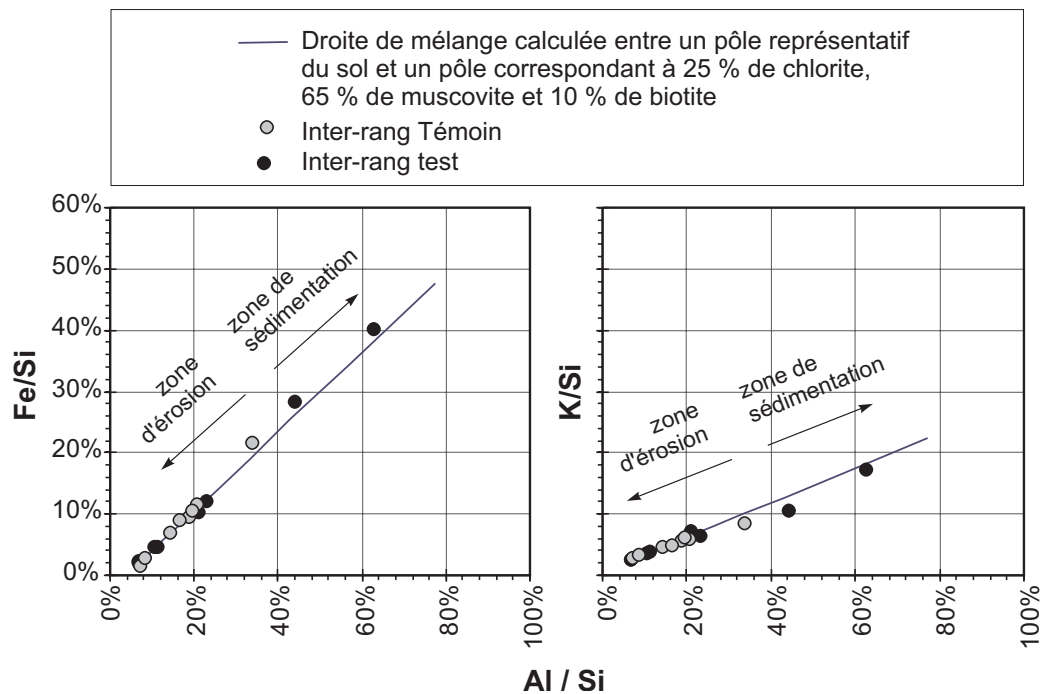


Figure 11.14 – Concentrations des prélèvements de sol en éléments majeurs, normalisés à la silice et calcul théorique de la droite de mélange entre le sol brut et une pôle uniquement constitué d'argiles identifié par DRX sur les sédiments.

On pourrait cependant s'attendre à ce que l'accumulation de matériaux dans les méandres des rigoles s'accompagne d'un tri granulométrique favorisant les particules les plus lourdes (grains de quartz ou de feldspath). En fait, le dépôt préférentiel de matière organique et d'argiles illustre la formation d'un floc entre ces particules. C'est un phénomène connu, qu'on peut attribuer à la charge de surface des argiles et de la matière organique (Weilenmann *et al.*, 1989; O'Melia et Tiller, 1993; Stumm et Morgan, 1996). Dans les plans d'eau ce de « coagulation » fait intervenir des cations. Ceux-ci sont présents dans les eaux de ruissellement. En outre, les boues constituent un apport de calcium important (cf. figure 11.15).

Dés lors, la concentration du phosphore ou d'éléments traces dans ces dépôts peut refléter différents mécanismes :

- Ces éléments peuvent être directement associés avec la matière organique et, le cas échéant, provenir de la boue.
- Il peuvent aussi être associés aux particules fines du sol (argiles), la matière organique de la boue ayant pour seul effet de favoriser la coagulation et le dépôt rapide de sédiment.

La distinction entre ces mécanismes est délicate car le dépôt de matière organique et l'enrichissement en argile sont étroitement corrélés.

Toutefois, dans le cas du phosphore mais aussi du calcium, la figure 11.15 permet

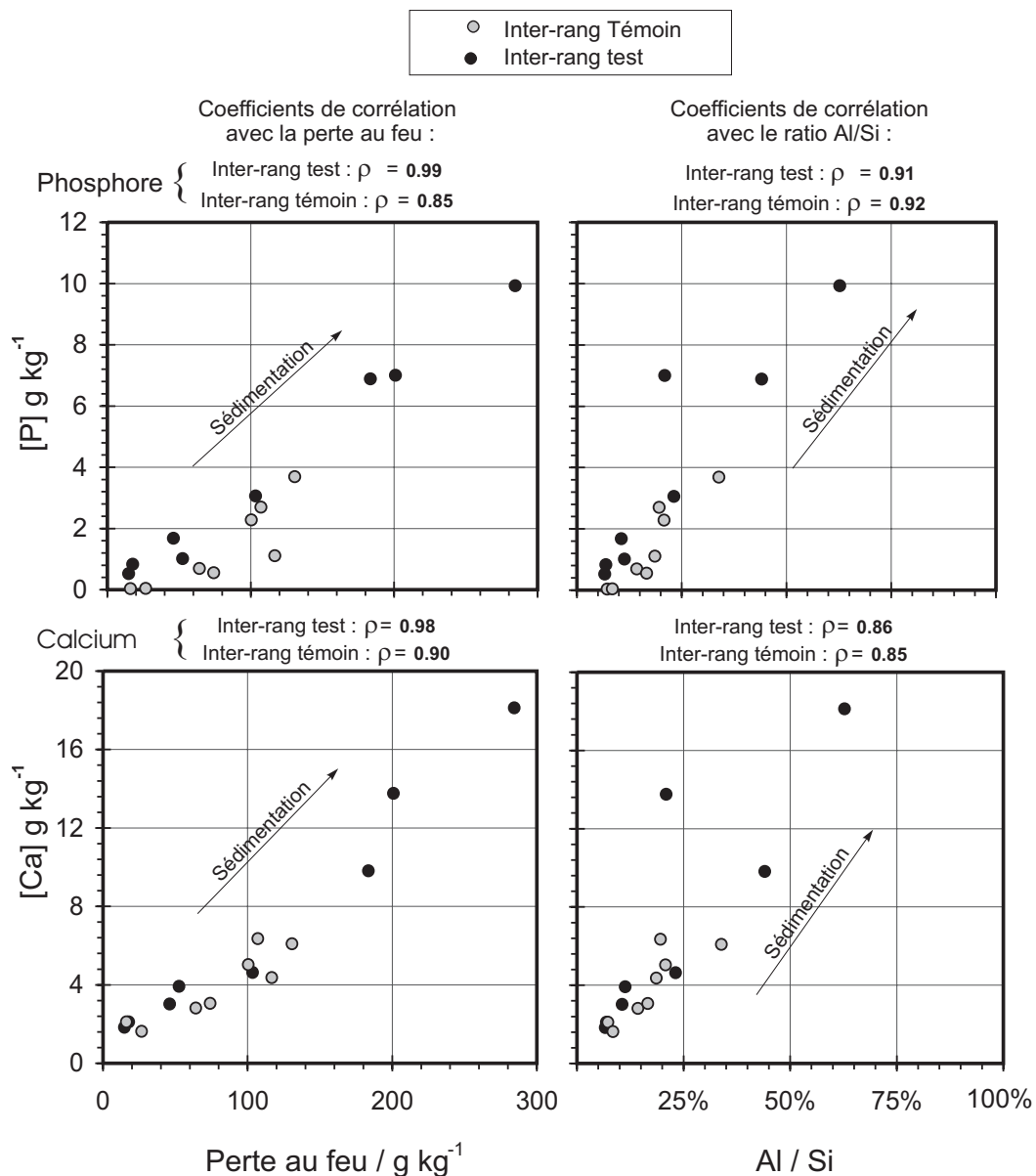


Figure 11.15 – Corrélations des teneurs en phosphore des sédiments prélevés à la surface du sol avec la perte au feu (utilisée comme une estimation de la concentration en matière organique) et le ration Al/Si (dont l'augmentation est un indice de l'enrichissement en argile)

de faire les constats suivants :

- Dans le cas des prélèvements effectués sur les inter-rangs test, la corrélation des teneurs en phosphore avec la perte au feu (estimation de la teneur en matière organique) est meilleure que la corrélation avec le ratio Al/Si (indice de l'enrichissement en argile).
- La tendance inverse s'observe pour les échantillons de la surface témoin.
- Les concentrations en phosphore observées dans les zones d'accumulation de sédiments de la surface test sont nettement supérieures à celles des sédiments de la surface témoin.
- Le calcium suit une tendance comparable à celle du phosphore. En fait, les concentrations en phosphore et en calcium sont étroitement corrélées ($\rho=0.95$) dans le cas des échantillons provenant de l'inter-rang test. Or l'analyse des compositions des boues (cf. § 9.1) a montré que le calcium et le phosphore étaient les éléments majeurs les plus importants de la boue en comparaison aux teneurs du sols.

Ces différentes observations suggèrent que sur la surface initiale, le phosphore est plutôt lié aux particules fines des sols. Cependant la boue apporte une autre forme de phosphore solide, associé à la matière organique et les fortes concentrations observées dans les zones d'accumulation de sédiments en sont probablement la traduction. La présence de matériau en provenance des boues, dans ces zones de dépôts est en effet confirmée par les teneurs en calcium.

Bien que ces investigations sortent un peu du cadre de ce travail, la recherche des indices de contamination par a aussi été menée sur les oligo-éléments dont les concentrations dans les boues sont très supérieures à celles du sol. Cette démarche est résumée aux figures 11.16 et 11.17.

Les éléments qui semblent les mieux corrélés avec la teneur en matière organique et dont les teneurs dans les sédiments de l'inter-rang test sont significativement supérieures à celle de la surface témoin sont l'étain et le zinc.

Le nickel et le plomb ont un comportement comparable. Leurs teneurs sont également corrélées à la concentration en matière organique et à l'enrichissement en particules argileuses. On ne peut démontrer le lien entre le dépôt de ces éléments et la présence de boues.

En ce qui concerne l'antimoine, les coefficients de corrélation avec la perte au feu et le ratio Al/Si sont similaires. De plus les teneurs maxima des deux inter-rangs ne sont pas significativement différentes. Pour cet élément les concentrations des sédiments semblent donc indépendantes de la présence de boues.

Enfin, en ce qui concerne le cuivre, alors que les mesures effectuées sur les prélèvements de la surface témoin montrent une assez bonne corrélation avec les teneurs en particules argileuses, les concentrations observées sur la surface témoin illustrent une absence totale de corrélation avec la teneur en matière organique ou le ratio Al/Si. Il semble que la boue affecte le comportement de cet élément mais ne favorise pas son dépôt dans les sédiments. La présence de boue paraît au contraire

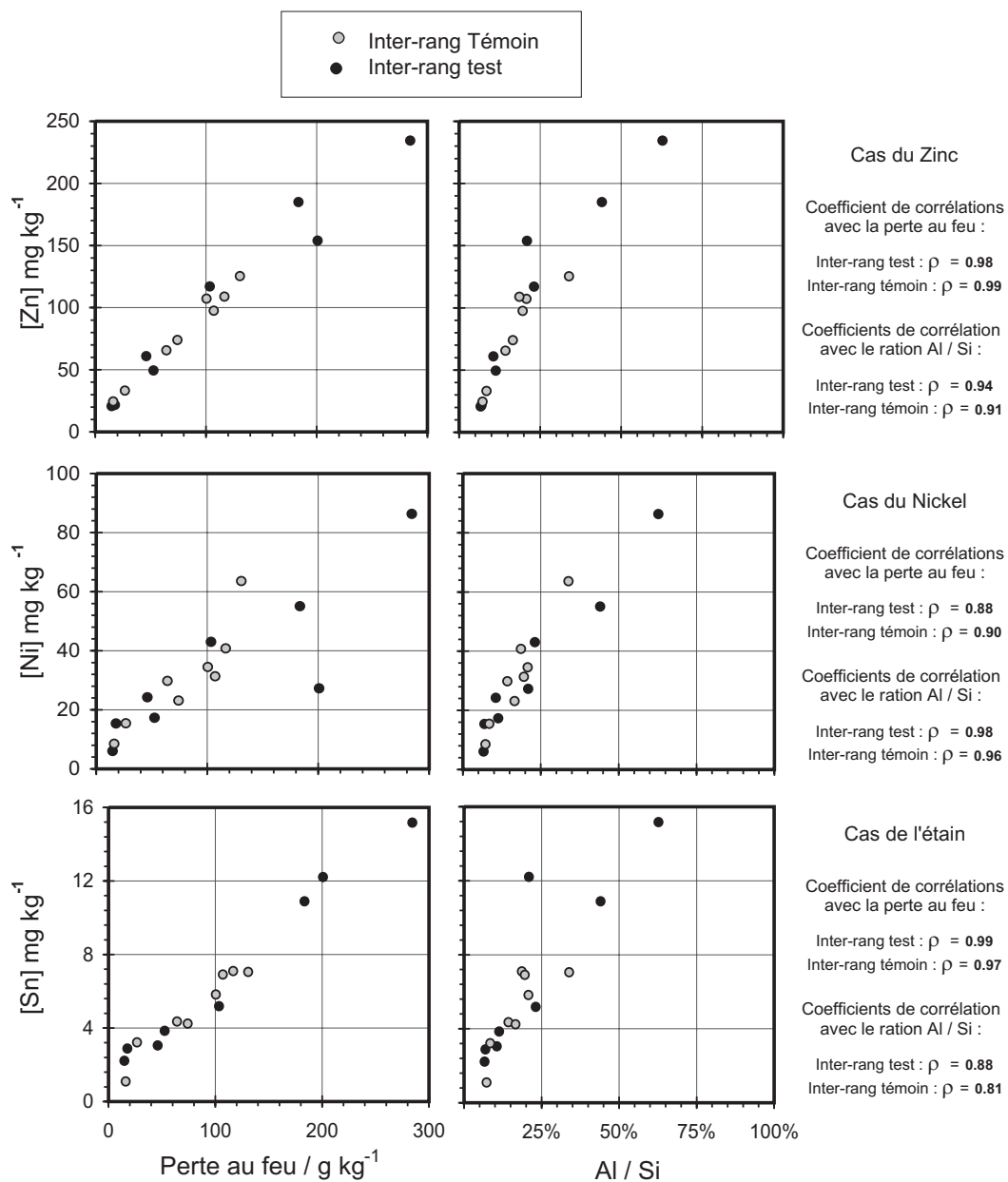


Figure 11.16 – Corrélations des teneurs en oligo-éléments des sédiments prélevés à la surface du sol avec la perte au feu (utilisée comme une estimation de la concentration en matière organique) et le ration Al/Si (dont l'augmentation est un indice de l'enrichissement en argile)

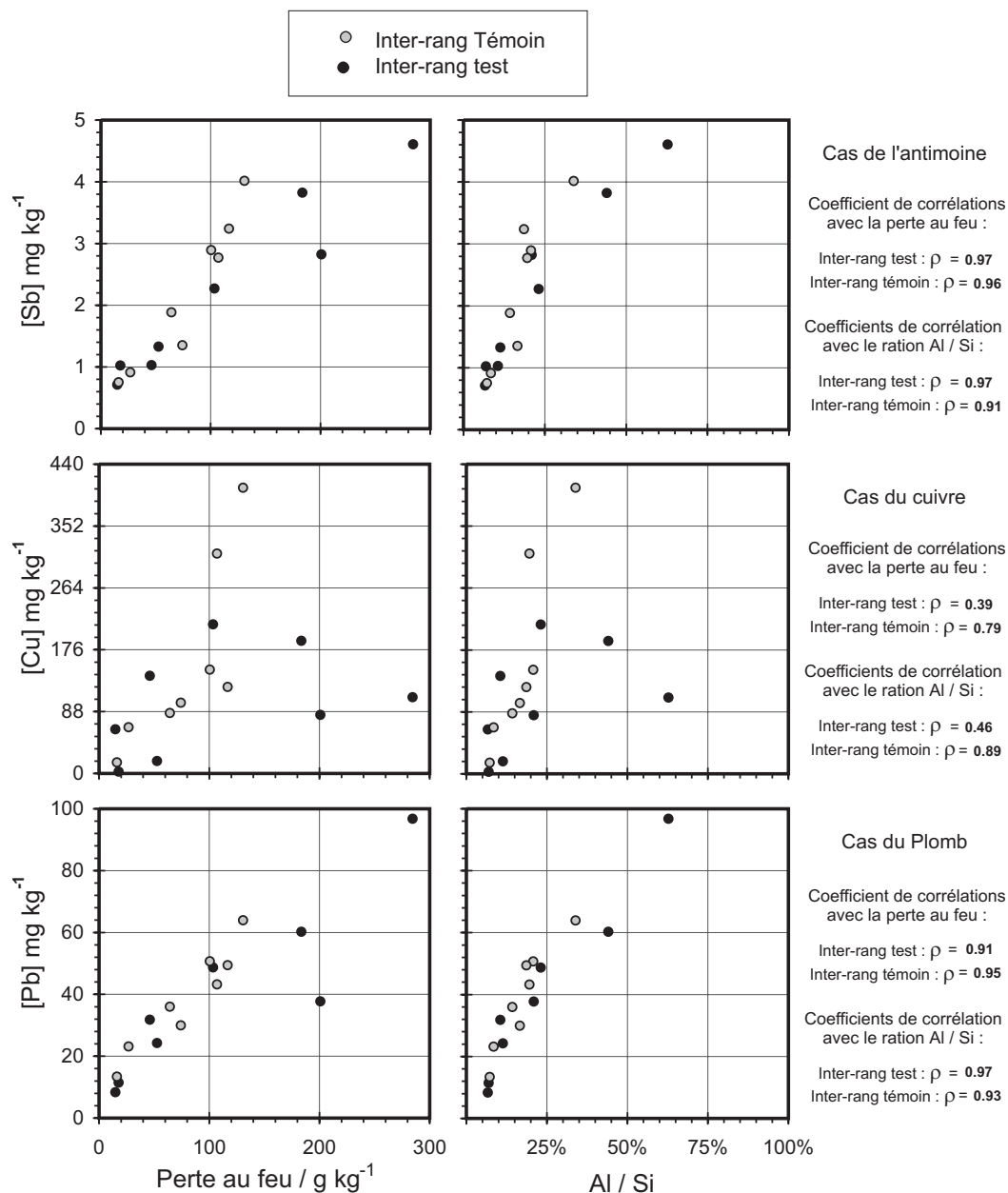


Figure 11.17 – Corrélations des teneurs en oligo-éléments des sédiments prélevés à la surface du sol avec la perte au feu (utilisée comme une estimation de la concentration en matière organique) et le ration Al/Si (dont l'augmentation est un indice de l'enrichissement en argile)

accentuer la libération du cuivre ce qui peut indiquer la formation de complexes solubles entre le cuivre et la matière organique des boues.

11.3 Synthèse sur les pertes en phosphore dans l'environnement

L'étude des effets de l'apport des boues sur les pertes en phosphore dans le milieu naturel montre l'importance de la siccité des produits.

Ainsi, lorsque les boues apportées ont une forme pâteuse ou solide, les agrégats ou les granulés déposés à la surface du sol (ou enfouis à quelques centimètres de profondeur) gardent leur cohérence pendant plusieurs mois. Le transfert du phosphore dans l'environnement se fait alors par voie soluble.

La quantité de phosphore dissous provenant des boues est insuffisante pour affecter la qualité de l'eau de ruissellement. La teneur en phosphore des eaux de ruissellement est en fait déterminée par les pertes en phosphore particulaire, liées à l'intensité du ruissellement et de l'érosion. L'état de surface du sol est donc un facteur prépondérant pour expliquer les pertes en phosphore.

Toutefois, en deux mois et pour un total de précipitation de 96 mm, 25 % à 60 % du phosphore de la boue est transféré dans le milieu par lixiviation. Dans le cas des boues chaulées, la lixiviation du phosphore des agrégats de boue semble favorisée par les conditions de pH acide qui contribuent à la dissolution des minéraux calciques (au moins à l'interface boue sol). En revanche, dans le cas des boues riches en phosphates de fer, le passage temporaire à des conditions réductrices apparaît comme un mécanisme important de la libération de phosphore.

Les conséquences de l'apport de boues liquides ont été observées au cours d'un épisode simulé de pluie intense. Cette approche a permis de souligner à nouveau le rôle déterminant de l'état de surface du sol à l'égard des pertes en phosphore. En effet, la boue liquide a contribué à ralentir l'évolution de la surface du sol ce qui se traduit par une diminution du poids de sédiments exporté par un facteur 2,4 et une réduction corrélative des pertes en phosphore par un facteur 2,3.

Cependant la présence des boues affecte les teneurs en phosphore dissous qui sont multipliées par un facteur 3,7. Ce phosphore semble provenir en fait de la matière solide des eaux de ruissellement. Sa libération dépend du temps de contact entre le sédiment et la solution. L'étude des cinétiques de dilution isotopique de ^{32}P avec des échantillons de sédiment confirme le caractère plus labile du phosphore des sédiments provenant des surfaces couvertes de boues. Ce type d'action de la boue a déjà été évoqué, au chapitre 10, pour interpréter les résultats des dilutions isotopiques de mélanges sol/boue. Elle peut être liée à l'adsorption de matière organique sur les particules du sol.

Enfin, des indices de la présence des boues se décèlent sur les sédiments qui se sont déposés le long des chenaux d'écoulement préférentiels. Ceux-ci sont enrichis en :

- phosphore (teneurs maximales de 7 à 10 g kg⁻¹);
- matière organique (matières volatiles comprises entre 200 à 300 g kg⁻¹);
- en calcium (teneurs maximales de 10 à 18 g kg⁻¹);
- en zinc (teneurs maximales de 150 à 250 mg kg⁻¹);
- en étain (teneurs maximales de 12 à 16 mg kg⁻¹).

Quatrième partie

conclusion

Conclusions générales

A. Rappel de la problématique abordée

Dans les eaux de surface continentales, le phosphore constitue l'élément limitant de la production d'algues. Aussi, dans les zones sensibles à l'eutrophisation, la politique régionale incite-t-elle à la réduction des rejets ponctuels de phosphore. Les stations d'épuration sont alors munies d'équipements de déphosphatation. Les boues produites sont donc plus riches en phosphore. Or, elles sont généralement épandues dans ces mêmes zones sensibles. Cependant l'effet de ces apports sur les transferts de phosphore depuis les champs vers les eaux de surface est mal connu.

Cette étude est donc consacrée à la spéciation du phosphore des boues et aux conséquences de l'épandage de boues de déphosphatation sur la contamination des eaux de surface par une pollution phosphorée diffuse.

Les facteurs qui conditionnent la mobilité du phosphore des boues ont fait l'objet d'investigations au laboratoire. Le transfert du phosphore vers les eaux de surface a été étudié sur le terrain. Sur ce point, les travaux présentés se limitent au ruissellement superficiel à l'échelle du champ.

On a donc délibérément laissé de côté l'étude des transferts à deux autres niveaux d'organisation :

- Les écoulements de sub-surface dont le rôle vis à vis des pertes en phosphore est parfois important dans les sols drainés (Brookes *et al.*, 1997).
- Le bassin versant dans lequel les mécanismes de transfert sont déterminants quant au risque d'eutrophisation (Gibson, 1997; Pommel et Dorioz, 1997).

B. Synthèse des résultats

Composition des boues et spéciation du phosphore

Méthodes d'investigations employées

Les échantillons étudiés ont fait l'objet d'analyses élémentaires, par fluorescence X, par ICP-AES et ICP-MS. Leur composition minéralogique a été déterminée par l'étude de la diffraction des rayons X. Celle-ci a été réalisée sur des poudres dont la matière organique a préalablement été détruite au peroxyde d'hydrogène. En outre, l'aspect des boues a été observé en lame mince, par microscopie électronique à balayage, après une imprégnation par une résine. Au cours de cette observation, la composition des phases minérales a été précisée par la microanalyse X.

Ces analyses spectroscopiques ont été complétées par des extractions chimiques séquentielles destinées à déterminer la répartition du phosphore dans différents compartiments chimiques (phosphore labile, organique, lié au fer, à l'aluminium ou au calcium). Toutefois, l'utilisation de ce type de méthode s'accompagne ici de quelques réserves.

Par ailleurs, pour apprécier le risque de transfert du phosphore des boues dans l'environnement, des isothermes de « libération » du phosphore ont été réalisées dans des conditions variables de pH et de force ionique. Cette approche a trait à ce que nous avons appelé la « mobilité » du phosphore. Cependant les résultats obtenus s'avèrent étroitement liés à la spéciation du phosphore.

Les principaux résultats obtenus quant à la composition des boues et aux formes du phosphore

La composition chimique des boues reflète les caractéristiques des procédés de traitement. Ainsi la concentration en fer des boues, issues d'une station ne comportant pas de déphosphatation physico-chimique, varient entre 10 à 15 g kg⁻¹. Elle atteint 65 à 80 g kg⁻¹ après un traitement de déphosphatation au sulfate ferreux. De même les teneurs en calcium passent de 15 g kg⁻¹ à 200 g kg⁻¹ après chaulage des boues. En outre, les teneurs en matière organique, en silicium ou en aluminium permettent de mettre en évidence des intrusions d'eaux pluviales dans le réseau d'assainissement.

La spéciation du phosphore a permis de proposer une typologie des boues dont les comportements à l'égard du phosphore sont très différents.

Les boues non chaulées issue d'un traitement comportant une déphosphatation strictement biologique servent de référence pour juger de l'effet des différents réactifs. Une part du phosphore y est présent sous forme de phosphates de calcium.

Cette fraction représenterait 20 % du P total selon le résultat des extractions chimiques. Elle est probablement constituée phosphate de calcium (la diffraction X indique même la présence d'apatite).

Quelques phosphates de fer existent probablement (ils ont été détectés dans ces même boues après le chaulage). Mais ces phases n'apparaissent pas lors des extractions chimiques.

L'observation au microscope électronique à balayage couplée à la microanalyse X montre qu'une part significative du phosphore est incluse dans une matrice amorphe. Cette fraction du phosphore est sans doute composée, en partie, de phosphore organique. Par extraction chimique, on estime le phosphore organique de ces boues à environ 30 % du total.

Cependant, les isothermes mettent aussi en évidence une fraction importante de phosphore très mobile, libéré instantanément lors d'une mise en solution de la boue. La quantité libérée est proportionnelle à la quantité de boue mise en solution. Elle diminue lorsque la siccité du produit augmente. Elle semble peu ou pas affectée par la force ionique de la solution ou l'ajout de NaHCO_3 . On l'attribue, par conséquent, au phosphore soluble présent dans la phase aqueuse de la boue. En fait, au cours d'une déphosphatation biologique la flore bactérienne de la station est incitée à accumuler des réserves de polyphosphates. Mais en milieu anaérobie, le phosphore accumulé est libéré par les bactéries. C'est ce qui se produit au sein des boues. Ce phosphore demeure essentiellement sous forme soluble et labile dans le matériau. Dans les échantillons étudiés, sa concentration varie entre $1,9 \text{ g kg}^{-1}$ (pour une siccité de la boue de 143 mg L^{-1}) et $18,6 \text{ g kg}^{-1}$ (pour une siccité de la boue de 26 mg L^{-1}).

Dans le cas de boues chaulées, les ions Ca^{2+} apportés et l'alcalinisation du milieu favorisent la précipitation d'apatite. Ce mécanisme insolubilise le phosphore initialement présent dans la solution du sol. La matrice amorphe au microscope électronique à balayage comporte alors beaucoup moins de phosphore. Les boues mises en solution ne libèrent plus de phosphore.

Cependant, dans les extractions chimiques la fraction liée au calcium n'atteint que de 30 % du phosphore total. Le complément correspond sans doute au phosphore organique et au phosphore initialement lié au fer dans la boue non-chaulée.

Lorsque le procédé de traitement comporte une étape de déphosphatation par adjonction de sels de fer, il y a précipitation de phosphates de fer voire de phosphates de fer et de calcium assez complexes. Ces formes minérales se retrouvent dans la boue. Ainsi, la fraction « liée au fer » déterminée par extraction chimique atteint 35 % à 50 % du phosphore total.

Cependant, la phase amorphe au microscope électronique à balayage demeure riche en phosphore. D'autre part, les isothermes de libération du phosphore de la boue semblent mettre en évidence des mécanismes de désorption. C'est notamment ce qu'illustre l'évolution des concentrations lors d'extractions successives. Dans la mesure où cette fraction de phosphore adsorbé apparaît avec la déphosphatation physico-chimique, elle doit être liée aux apports de fer. Il est probable que les surfaces d'adsorption correspondent à des oxy(-hydro)xydes de fer. Ceux-ci peuvent, en effet, se former à la faveur de l'oxydation du fer (apporté par le sulfate ferreux) dans les bassins d'aération. Les oxy(-hydro)xydes formés sont probablement colloïdaux et ne se distinguent pas par microscopie électronique à balayage. En revanche, ils présentent une grande surface réactive vis à vis du phosphore. On peut expliquer ainsi la relation linéaire observée entre le phosphore libéré et la quantité de boue mise en solution en présence de NaHCO_3 . En effet, le pH alcalin favorise la désorption de cette fraction du phosphore. Cette fraction correspondrait donc à l'essentiel du phosphore mesuré selon la méthode Olsen *et al.* (1954) que l'on estime à 1.9 g kg^{-1} . Le séchage de la boue favorise la formation de phosphates de fer au détriment de cette fraction labile de phosphore. Ainsi, le phosphore « Olsen » du produit n'est plus que de 1.5 g kg^{-1} , en sortie de sécheur.

De plus, le rôle des surfaces d'oxy(-hydro)xydes peut expliquer la forme originale des isothermes avec des maxima de concentration en phosphore pour une charge solide de $2,5$ à 3 g L^{-1} de matière sèche. Ce résultat peut, en effet, s'interpréter comme l'effet probable de l'évolution du pH, lors de la mise en solution des boues. En effet, pour des charges solides comprises entre 2.5 et 3 g L^{-1} , le pH atteint une valeur proche du pK_a de H_2PO_4^- . L'espèce HPO_4^{2-} apparaît, ce qui peut modifier l'affinité du phosphore pour les surfaces d'oxy(-hydro)xydes.

Mobilité et « bio-disponibilité » du phosphore des boues

Méthodes employées

Des expérimentations visant à rendre compte de la « bio-disponibilité » du phosphore des boues ont permis d'en compléter la spéciation. Pour cela des cultures de poireaux ont été réalisées en vases de végétation, en présence de différents types de boues, avec et sans champignons mycorhiziens.

Par ailleurs la quantification du phosphore assimilable théorique a été réalisée par l'étude de la cinétique d'échange isotopique de ^{32}P avec le ^{31}P de la fraction particulaire des boues, suivant la méthode classiquement employée en agronomie. Cependant l'interprétation des résultats de cette méthode a été approfondie. Les risques inhérents à la représentation du phosphore échangeable par des compartiments ont été soulignés. Un formalisme alternatif est proposé. Il permet le calcul du flux d'ions transférés entre la solution et la fraction solide. Il reprend la notion de « quantité » de phosphore assimilable. Mais celle-ci est définie en évitant l'extrapolation de la loi empirique décrivant l'évolution de la radio-activité, en dehors de ses limites de validité (en l'occurrence, pour des temps d'échange importants).

L'étude de la cinétique de dilution isotopique du ^{32}P permet alors de mieux comprendre la dynamique du phosphore du sol. Pour cela, des expérimentations de dilution isotopique ont été réalisées dans des conditions particulières, notamment en milieu devenu réducteur suite à l'activité bactérienne.

Principaux résultats concernant la mobilité et la bio-disponibilité du phosphore

Les matériaux testés ont peu de conséquences positives sur la production végétale. Leur présence contribue cependant à limiter l'extension racinaire ce qui semble montrer que grâce aux boues, la nutrition phosphorée des plantes nécessite une rhizosphère moins étendue. Ainsi, en présence de boues, la production moyenne de matière sèche racinaire est comprise entre 0,3 et 0,7 g par poireau. Elle atteint 0.9 g dans le cas des plantes témoins.

Par ailleurs, les produits chaulés provoquent une inhibition très nette de la croissance des plantes. Ce résultat reflète probablement l'effet de l'insolubilisation du phosphore dans des minéraux phosphatés. Dans ce contexte, les plantes mycorhizées résistent mieux, ce qui illustre la faculté des mycorhizes à solubiliser le phosphore dit « apatitique » (plus généralement le phosphore lié au calcium).

L'étude de la cinétique de dilution isotopique est sans doute un mode d'investigation inadapté pour les boues chaulées. En effet, dans les solutions obtenues à partir de ces produits, les concentrations en phosphore sont proches des seuils de détection et le ^{32}P ajouté peut affecter l'équilibre boue/solution, ce qui est en contradiction avec le principe de la méthode.

Pour les autres boues en revanche, les résultats des cinétiques de dilution isotopique confirment les observations de la spéciation du phosphore et des études de désorption. Elles montrent notamment la proportion élevée de phosphore assimilable des boues de déphosphatation physico-chimique, qui correspond probablement en grande partie au phosphore adsorbé mis en évidence lors de la réalisation d'isothermes. Elles confirment la réduction de mobilité engendrée par le séchage.

En outre, les essais de dilution isotopique réalisés à l'aide de mélange sol/boue semblent indiquer un effet de la boue qui contribuerait à augmenter la mobilité du phosphore initialement présent sur le sol.

Enfin, les expérimentations réalisées en conditions anaérobies, dans les produits non-chaulés, montrent que l'activité biologique des boues confinées entraîne une diminution du Eh. Pour les boues riches en fer cette diminution est variable (60 à 290 mV). Elle atteint plus de 300 mV pour des boues de déphosphatation biologique. Il en résulte une augmentation de la quantité de phosphore dissous de la solution qui est multipliée par 3 à 3,8 dans le cas des boues riches en fer, et par 2 dans le cas des boues de déphosphatation biologique. Dans ces dernières, le stock total

de phosphore échangeable est à peine le double du phosphore en solution. Pour les boues riches en fer en revanche, le phosphore échangeable augmente d'environ 45 % et représente près de 8 fois la fraction soluble. Il est donc probable que dans ces échantillons, la réduction du fer ne soit pas complète et que les minéraux en cours de dissolution présentent, vis à vis du phosphore, une surface réactive accrue.

Mobilité et transfert du phosphore des boues dans l'environnement

Modes d'investigations

Des essais réalisés au champ ont complété les expérimentations de laboratoire. Les caractéristiques des eaux de ruissellement ont fait l'objet d'un suivi sur des parcelles amendées avec différents types de boues. Les flux de phosphore dissous et particulaire, ainsi que les teneurs en ions majeurs, ont ainsi été mesurés dans l'eau de ruissellement durant une année, sur une parcelle de maïs. Les conséquences de l'épandage ont ainsi été vérifiées pour 4 types de boues (comparées à des témoins). L'évolution de la composition des boues épandues a aussi été observée.

Par ailleurs, des simulations de pluies d'orage ont été réalisées sur une parcelle amendée à l'aide de boues liquides. Cette expérimentation a donné lieu à un suivi détaillé de nombreux paramètres caractéristiques du ruissellement (flux de phosphore, débit, intensité de l'érosion). A l'issue de la simulation, la redistribution du phosphore et de métaux lourds caractéristiques des boues (Zn, Pb) à la surface de la parcelle a fait l'objet d'investigations complémentaires.

Résultats concernant la mobilité du phosphore des boues dans l'environnement.

Que les boues apportées aient une forme pâteuse ou solide, la qualité des eaux de ruissellement n'est pas sensiblement affectée par l'épandage. En fait, les particules de boue gardent leur cohérence. Seule la mise en solution du phosphore permet un transfert depuis les boues vers le milieu. Lors des pluies ruisselantes, la cinétique de désorption ou de solubilisation est insuffisante pour que les concentrations en phosphore dissous soient affectées.

En revanche, l'analyse des agrégats de boues récupérés sur le champs après 2 mois indique une perte de phosphore comprise, selon les boues, entre 25 % et 60 %. Ce résultat s'explique par l'environnement chimique des boues épandues. Ainsi, les phosphates de calcium des boues chaulées sont susceptibles de se dissoudre en présence d'une solution au pH acide tamponné par le sol. De même, l'analyse de la composition des boues non chaulées montre que la lixiviation du phosphore se fait sans doute lors d'apparition locale de conditions réductrices.

Lorsque les boues apportées sont liquides, une forte pluie se produisant quelques jours après épandage représente une situation à risque. La présence de boue a alors des conséquences antagonistes :

- Elle occasionne des concentrations beaucoup plus élevées en phosphore dissous dans les eaux de ruissellement : les teneurs moyennes passent de $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ pour une surface témoin à $0,57 \text{ mg L}^{-1}$.
- En revanche elle améliore la stabilité du sol, ce qui réduit d'un facteur deux l'intensité du ruissellement et de l'érosion. La perte cumulée de sédiments, sur trois pluies successives, passe ainsi de 1.5 t ha^{-1} à 0.5 t ha^{-1} . Les pertes en phosphore total (constituées à près de 95 % de phosphore particulaire) subissent une diminution corrélative de 2.7 kg ha^{-1} à 1.4 kg ha^{-1} .

De plus, par l'étude de la cinétique de dilution isotopique, on montre que la boue accroît la part assimilable du phosphore du sédiment, ce qui indique un potentiel plus important à l'égard du risque d'eutrophisation.

A l'issue d'une pluie de forte intensité, une redistribution très superficielle des éléments s'observe à la surface du sol. On note alors d'excellentes corrélations entre la teneur en matière organique, la proportion d'argiles, les concentrations en phosphore, en calcium et les teneurs de certains oligo-éléments à la surface du sol. Les concentrations mesurées se caractérisent par une grande hétérogénéité. Les valeurs élevées correspondent en fait à des dépôts de sédiments (particules fines) déplacés et accumulés en certains endroits de la surface par le ruissellement. Cette observation illustre le rôle de la floculation des particules fines dans les processus de sédimentation. La présence de boues dans les sédiments affecte surtout les teneurs en phosphore (avec des maxima de 10 g kg^{-1}), en calcium, en zinc et en étain.

C. Éléments de réflexion

La cinétique d'échange isotopique, pour des durées d'échange élevées.

A plusieurs reprises, ce travail évoque le risque d'une extrapolation abusive de l'équation empirique utilisée pour décrire l'évolution de la radioactivité de la solution lors de l'échange isotopique de ^{32}P .

En fait, cet exemple illustre une question récurrente en physique : le choix d'une loi exponentielle ou d'une loi puissance pour décrire une décroissance. Ce choix ne peut en aucun cas se faire à partir de données expérimentales. En effet, dans un intervalle limité on peut toujours substituer une loi puissance à une somme d'exponentielles.

En ce qui concerne la modélisation des échanges, le chapitre 10 a cependant permis de montrer que dans le cas le plus simple de deux compartiments, la cinétique devait répondre à une loi exponentielle.

Par ailleurs, Fardeau (1981) indique que la décroissance de $r_s(t)$ en solution peut être décrite par une somme de fonctions exponentielles.

Enfin, si l'on reprend l'hypothèse simplificatrice de réactions élémentaires (présentée au chapitre 10), on confirme encore le caractère exponentiel de la décroissance de la radioactivité de la solution.

Or, le rapport e^t/t^{-n} diverge quand $t \rightarrow \infty$.

En d'autres termes il est probable que pour les valeurs élevées de t , la fonction puissance conduise à une sous-estimation relative très importante de $r_s(t)$ et corrélativement, à une surestimation du stock de phosphore échangeable.

La matière organique, vecteur potentiel du phosphore

Les boues des stations d'épuration des eaux résiduaires sont des matériaux très riches en matières organiques (50 à 70 % de matières volatiles). La spéciation des boues a permis de montrer que la fraction organique du phosphore des boues représentait sans doute 20 à 30 % du phosphore total.

En revanche les investigations relatives à la mobilité du phosphore n'ont pas permis de distinguer la part du phosphore organique dans les flux exportés. C'est probablement un aspect à explorer.

Notamment, les flux de phosphore lié à la matière organique dissoute restent à quantifier. Rappelons cependant pour lors de quelques campagnes de prélèvements des eaux de ruissellement naturel, nous avons cherché à distinguer le phosphore dissous réactif au molybdate et le phosphore dissous total (après digestion acide). Cette vérification est présentée au paragraphe 5.1. Elle semble montrer que l'essentiel du phosphore mesuré se trouve sous forme d'orthophosphate.

Par ailleurs, la libération de carbone organique a aussi été vérifiée lors de la réalisation d'isothermes de libération du phosphore. Cependant, aucune relation n'a été observée entre les teneurs en phosphore et les concentrations en carbone organique.

L'effet des conditions réductrices sur la dynamique du phosphore.

L'étude des cinétiques d'échange isotopique de ^{32}P a permis de montrer l'influence des conditions d'oxydoréduction sur la dynamique du phosphore des boues, notamment dans les produits riches en fer.

De plus, les agrégats de boues enfouis dans le sol constituent des sites riches en matière organique et donc des micro-sites susceptibles de devenir réducteurs dans le sol.

Le passage à des conditions réductrices, favorisé par un substrat métabolisable, s'accompagne d'une nette augmentation des facteurs intensité, capacité, et quantité qui déterminent la mobilité et le caractère assimilable du phosphore.

Cette observation pose la question de la taille critique des micro-site et de la nature de la matière organique susceptible de favoriser la réduction rapide du Eh. Elle souligne à nouveau la différence entre le phosphore assimilable que l'on mesure par des investigations chimiques, sur un échantillon moyen, et le phosphore bio-disponible qui dépend des conditions du milieu.

Bibliographie

- ADAMS, M. A. et BYRNE, L. T. (1989). « ^{31}P NMR analysis of phosphorus compounds in extracts of surfaces soils from selected Karri (*Eucalyptus diversicolor* F. muell.) forests. » *Soil Biol. Biochem.*, **21** : 523–528.
- AGBENIN, J. O. et TIESSEN, H. (1995). « Phosphorus forms in particulate-size fractions of a toposequence from north-east Brazil. » *Soil Science Society of America Journal*, **59** : 1687–1693.
- ANDERSON, D. L. (1989). *Theory of the earth*. Blackwell, Oxford.
- ANDERSON, G. (1980). « Assessing organic phosphorus in soils. » Dans : *The role of phosphorus in agriculture*, édité par F. E. Khasawneh, E. C. Sample et E. J. Kamprath, pages 411–431. Soil Science Society of America, Madison.
- ANDERSON, S. J. et SPOSITO, G. (1991). « Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. » *Soil Science Society of America Journal*, **55** : 1569–1576.
- ASSELIN, J. et VALENTIN, C. (1978). « Construction et mise au point d'un infiltromètre à aspersion. » *Cahiers de l'ORSTOM, série Hydrologie*, **XV**(4) : 321–349.
- AUROSSEAU, P., BAQUÉ, M. C. et SQUIVIDANT, H. (1994). « Les bassins versant de Bretagne et leur charge polluante. » Rapport technique, DRAF Bretagne.
- BACHE, B. W. (1964). « Aluminum and iron phosphates studies relating to soils. II. Reactions between phosphates and hydrous oxydes. » *Journal of Soil Science*, **15** : 110–116.
- BACHE, B. W. et WILLIAMS, E. G. (1971). « A phosphate sorption index for soils. » *Journal of Soil Science*, **22** : 289–301.
- BAKER, D. R. (1995). *Capillary electrophoresis*, tome 1. John Wiley & Sons Ltd., New York. 244 pages.
- BANFIELD, J. F., WELCH, S. A., TAUNTON, A. E., SANTELLI, C. M. et BARKER, W. W. (1999). « Exploring microbial controls on mineral weathering. » Dans : *Proceedings of the 5th International Symposium on the Geochemistry of Earth's Surface*, édité par H. Ármannsson, pages 353–356, Rotterdam. Balkema.
- BARBER, S. A. (1984). « Essai de définition de la fertilité du sol. » *Bull. de l'AFES*, **67** : 210–217.

- BAREA, J. M. (1991). « Vesicular-arbuscular mycorrhizae as modifiers of soil fertility. » Dans : *Advances in Soil Science*, édité par B. A. Stewart, pages 2–21. Springer-Verlag, New York.
- BARROW, N. J. (1978). « The description of phosphate adsorption curves. » *Journal of Soil Science*, **29** : 447–762.
- BARROW, N. J. (1979). « Three effects of temperature on the reactions between inorganic phosphate and soil. » *Journal of Soil Science*, **30** : 271–279.
- BARROW, N. J. (1983). « On reversibility of phosphate sorption by soils. » *Journal of Soil Science*, **34** : 751–758.
- BARROW, N. J. (1985). « Reactions of anions and cations with variable charge soils. » *Advances in Agronomy*, **38** : 183–230.
- BARROW, N. J., BOWDEN, J. W., POSNER, A. M. et QUIRK, J. P. (1990). « An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surfaces. » *Aust. J. Soil Res.*, **18** : 37–47.
- BARROW, N. J. et SHAW, T. C. (1974). « Factors affecting the long term effectiveness of phosphate and molybdate fertilizers. » *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **5** : 355–364.
- BARROW, N. J. et SHAW, T. C. (1975). « The slow reaction between soil and anions. 2. Effect of time and temperature on the decrease in isotopically exchangeable phosphate. » *Soil Science*, **119** : 167–177.
- BECK, M. A., ROBARGE, W. P. et BUOL, S. W. (1999). « Phosphorus retention and release of organic carbon by two andisols. » *European Journal of Soil Science*, **50** : 157–164.
- BÉNARD, Y. (1996). « Les techniques de fabrication des lames minces des sols. » *Cahiers Techniques de l'INRA*, **37** : 29–42.
- BENNETT, P. C., CHOI, W. J. et ROGERS, J. R. (1998). « Mineral destruction of feldspars. » *Mineralogical Magazine*, **62A** : 149–150.
- BENZ, N. J. et FRITZ, J. (1994). « Studies on the determination of inorganic anions by capillary electrophoresis. » *Journal of Chromatography*, **671** : 437–443.
- BERKHEISER, V. E., STREET, J. J., RAO, P. S. C. et YUAN, T. L. (1980). « Partitioning of inorganic orthophosphate in soil-water systems. » *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, **10**(4) : 179–224.
- BERNARD, M. (1994). *Cours de chimie minérale*. Dunod, Paris, deuxième édition. 406 pages.
- BLOOM, P. R. (1981). « Phosphorus adsorption by aluminum peat complex. » *Soil Science Society of America Journal*, **45** : 267–272.
- BOEDEKER, C. (1859). « Über das Verhältnis zwischen Masse und Wirkundg beim Kontakt Ammoniakalscher Flüssigkeiten mit Ackererde und mit kolhensaurem Kalt. » *Z. Acker-u. Pflanzenbau*, **7** : 48–58.
- BOLAN, N. S., BARROW, N. J. et POSNER, A. M. (1985). « Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxides. » *Journal of Soil Science*, **36** : 187–197.
- BONNEAU, M. et SOUCHIER, B. (1994). *Pédologie : 2. Constituants et propriétés des sols*, tome 2. Masson, Paris, deuxième édition. 665 pages.

- BOTTERO, J., AXELOS, M., TCHOUBAR, D., CASES, J., FRIPIAT, J. et FIES-SINGER, F. (1987). « Mechanism of formation of aluminum trihydroxyde from Keggin Al_{13} polymeres. » *Journal of Colloid and Interface Science*, **117** : 47–57.
- BOULAIN, J. (1989). *Histoire des pédologues et de la science des sols*. Éditions de l'INRA, Paris. 286 pages.
- BOURLET, M. et FIES, J. C. (1981). « Techniques d'échange de l'eau de gros échantillons de sol par l'acétone en phase vapeur. » *Science du sol*, **4** : 293–304.
- BOURRIÉ, G. (1990). « Deux voies de formation des hydroxydes alumineux en fonction du comportement des complexes polynucléaires d'aluminium : voie lixiviée à gibbsite boehmite et voie confinée à gels et bayérite. » *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série II*, t. **310** : 1221–1226.
- BOURRIÉ, G. (1996). « De la chimie appliquée à l'agriculture à la biogéochimie de l'environnement. » *Comptes Rendus de l'Académie de l'Agriculture*, **82**(6) : 75–89.
- BOURRIÉ, G., TROLARD, F., GÉNIN, J. M. R., A., J., MAÎTRE, V. et ABDELMOUNA, M. (1999). « Iron control by equilibria between hydroxy-green rusts and solutions in hydromorphic soils. » *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (In Press).
- BOWKER, R. P. G. et STENSEL, H. D. (1990). *Phosphorus removal from wastewater*. Noyes Data Corp.
- BRADFORD, M. E. et PETERS, R. H. (1987). « The relationship between chemically analysed phosphorus fractions and bio-available phosphorus. » *Limnology and Oceanography*, **32**(1) : 1124–1137.
- BRAMLEY, R. G. V., BARROW, N. J. et SHAW, T. C. (1992). « The reaction between phosphate and dry soil. I. The effect of time, temperature and dryness. » *Journal of Soil Science*, **43** : 749–758.
- BRANNON, C. A. et SOMMERS, L. E. (1985). « Stability and mineralization of organic phosphorus incorporated into model humic polymers. » *Soil Biol. Biochem.*, **17** : 221–227.
- BRAY, R. H. et KURTZ, L. T. (1945). « Determination of total organic, and available forms of phosphorus in soil. » *Soil Science*, **59** : 39–45.
- BRETT, S., GUY, J. ANG MORSE, G. K. et LESTER, J. N. (1997). *Phosphorus removal and recovery technologies*. Selper Publications, London.
- BROOKES, P. C., HECKRATH, G., DE SMET, J., HOFMAN, G. et VANDERDEELEN, J. (1997). « Losses of phosphorus in drainage water. » Dans : *Phosphorus loss from soil to water*, édité par H. Tunney, O. T. Carton, P. Brookes et A. E. Johnston, pages 253–272. Cab International.
- BROOKES, P. C., POWLSON, D. S. et JEKINSON, D. S. (1984). « Phosphorus in soil microbial biomass. » *Soil Biol. Biochem.*, **14** : 319–329.
- BUFFLE, J., DE VITRE, R. R., PERRET, D. et LEPPARD, G. G. (1989). « Physico-chemical characteristics of a colloidal iron phosphate species formed at the oxic–anoxic interface of a trophic lake. » *Geochemica and Cosmochimica Acta*, **53** : 399–408.

- BUTKUS, M. A., DEMONICO, G., SCHULTHESS, C. P. et WIJNJA, H. (1998). « Surface complexation modeling of phosphate adsorption by water treatment residual. » *Journal of Environmental Quality*, **27** : 1055–1063.
- CAMBIER, P. (1991). « Modélisation des phénomènes d'adsorption des solutés sur les surfaces minérales. Synthèse bibliographique. » *Sciences du Sol*, **29**(3) : 245–264.
- CARREIRA, J. A. et LAJTHA, K. (1997). « Factors affecting phosphate sorption along a mediterranean dolomitic soil and vegetation chronosequence. » *European Journal of Soil Science*, **48** : 139–149.
- CASES, J. M. (1967). *Les Phénomènes Physico-Chimiques Aux Interfaces: Application Au Procédé de Flottation..* Thèse de doctorat, Université de Nancy.
- CASES, J. M. (1979). « Adsorption Des Tensio-Actifs À L'interface Solide-Liquide : Thermodynamique et Influence de L'hétérogénéité Des Adsorbants. » *Bulletin de Minéralogie*, **102** : 684–707.
- CASES, J. M. et MUTAFTSCHIEV, B. (1968). « Adsorption et Condensation Des Chlorhydrates D'alkylamine À L'interface Solide-Liquide. » *Surface Science*, **9** : 57–72.
- CASES, J. M. et VILLIÉRAS, F. (1992). « Thermodynamic Model of Ionis and Non-Ionic Surfactant Adsorption–Abstraction on Heterogeneous Surfaces. » *Langmuir*, **8** : 1251–1264.
- CASTRO, B. et TORRENT, J. (1998). « Phosphate sorption by calcareous vertisol and inceptisols as evaluated from extended P-sorption curves. » *European Journal of Soil Science*, **49** : 661–667.
- CHAE, Y. M. et TABATABAI, M. A. (1981). « Sulfolipid and phospholipid in soils and sewage amended soils. » *Soil Science Society of America Journal*, **45** : 20–25.
- CHANG, S. C. et JACKSON, M. L. (1957). « Fractionation of soil phosphorus. » *Soil Science*, **59** : 39–45.
- COLIN, F. (1983). « Influence des traitements sur la qualité des boues. » Dans : *Textes du symposium protection des sols et devenir des déchets*, pages 307–316, La Rochelle. Ministère de l'environnement - ANRED.
- CONDON, L. M., E., F., NEWMANN, R. H., TEKELY, P. et MOREL, J. L. (1993). « Use of ³¹P NMR in the study of soils and environment. » Dans : *Proceedings of the 205th Meeting of the American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry*, Denver, USA.
- CONDON, L. M., E., F., TIESSEN, R. H., NEWMANN, R. H. et B., S. J. W. (1990). « Chemical nature of organic phosphorus in cultivated and uncultivated soils under different environmental conditions. » *Journal of Soil Science*, **41** : 41–50.
- CONDON, L. M. et GOH, L. M. (1989). « Effect of long-term phosphatic fertilizer applications on amounts and forms of phosphorus in soils under irrigated pasture in New Zealand. » *Journal of Soil Science*, **40** : 383–385.
- CONDON, L. M., GOH, L. M. et NEWMANN, R. H. (1985). « Nature and distribution of soil phosphorus revealed by a sequential extraction method followed by ³¹P nuclear magnetic resonance analysis. » *Journal of Soil Science*, **36** : 199–207.

- CORRELL, D. L. (1998). « The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review. » *Journal of Environmental Quality*, **27** : 261–266.
- CORYELL, C. G., CHASE, J. W. et WINCHESTER, J. W. (1963). « A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. » *Journal of Geophysical Research*, **68** : 559–566.
- COUSINS, S. M., HADDAD, P. R. et BUCHBERGER, W. (1994). « Evaluation of carrier electrolytes for capillary zone electrophoresis of low-molecular-range anions with indirect UV detection. » *Journal of Chromatography*, **671** : 397–402.
- COX, P. A. (1989). *The elements: their origin, abundance and distribution*. Oxford University Press, Oxford.
- CRIAUD, A. et FOUILLAC, C. (1986). « Etude des eaux thermominérales carbo-gazeuses du Massif Central Français. I. Potentiel d'oxydo-réduction et comportement du fer. » *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50** : 525–533.
- CROS-CAYOT, S. (1996). *Distribution spatiale des transferts de surface à l'échelle du versant-Contexte armoricain*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes.
- DE BAAR, H. J. W., GERMAN, C. R., ELDERFIELD, H. et VAN GAANS, P. (1991). « Solution chemistry of rare-earth elements in seawater. » *European Journal of Chemistry*, **28** : 357–373.
- DE DATTA, S. K., BISWAS, T. K. et CHAROENCHAMRATCHEEP, C. (1989). « Phosphorus management and requirement for lowland rice. » Dans : *Symposium on Phosphorus requirement for sustainable agriculture in Asia and Oceania*, Los Baños, Laguna, Philippines. International Rice Research Institute.
- DE DATTA, S. K. et GOMEZ, K. A. (1982). « Changes in phosphorus and potassium responses in wetland rice soils in South and Southeast Asia. » Dans : *Phosphorus and potassium in the tropics*, édité par E. Pushparaja et H. A. H. Sharifuddin, pages 127–146. The Malaysian Soc. Soil Sci., Kuala Lumpur.
- DE RENZO, D. J. (1978). *Nitrogen control and phosphorus removal in sewage treatment*. Pollution Technology Review. Noyes data corporation, Park Ridge. 704 pages.
- DE VITRE, R. R., BUFFLE, J., PERRET, D. et BAUDAT, R. (1988). « A study of iron and manganese transformations at the O₂/S(-II) transition layer in a eutrophic lake (lake Bret, Switzerland): a multi-method approach. » *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52** : 1601–1613.
- DORIOZ, J., PILLEBOUE, E. et FERHI, A. (1989). « Dynamique du phosphore dans les bassins versants: importance des phénomènes de rétention dans les sédiments. » *Water Research*, **23** : 147–158.
- DORIOZ, J. M. et FERHI, A. (1994). « Pollution diffuse et gestion du milieu agricole: transferts comparés de phosphore et d'azote dans un petit bassin versant agricole. » *Water Research*, **28** : 395–410.
- DUBY, G. (1975). *Histoire de la France rurale*. Le Seuil, Paris.
- DUCHAUFOR, P. (1995). *Pédologie, sol, végétation, environnement*. Masson, Paris-France, quatrième édition. 308 pages.

- DUVAL, L. (1988). « Etude comparative de la réaction céruléo-molybdique des phosphates avec ou sans addition d'acide ascorbique. Conséquences sur la détermination du phosphore des sols. » Rapport technique, Institut National de la Recherche Agronomique, Quimper.
- DUVERT, P., PERRIN, R. et PLENCHETTE, C. (1990). « Soil receptiveness to VA mycorrhizal association: concept and method. » *Plant Soil*, **124** : 1–6.
- DYER, B. (1894). « On the analytical determination of probably available mineral plant food in soil. » *Journal of the Chemical Society of London*, **65** : 112–129.
- FARDEAU, J. C. (1981). *Cinétique de dilution isotopique et phosphore assimilable des sols*. Thèse de maître, Université Pierre et Marie Curie – Paris 6, Paris.
- FARDEAU, J. C. (1993). « Le phosphore assimilable : sa représentation dans un modèle à plusieurs compartiments. » *Agronomie*, **13** : 317–331.
- FARDEAU, J. C. et CONESA, A. P. (1994). « Le phosphore. » Dans : *Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol*, édité par M. Bonneau et B. Souchier, tome 2, pages 559–566. Masson, Paris, deuxième édition.
- FARDEAU, J. C. et FROSSARD, E. (1992). « Processus de transformation du phosphore dans les sols de l'Afrique de l'Ouest semi-aride : application au phosphore assimilable. » Dans : *Phosphorus Cycles In Terrestrial and Aquatic Ecosystems of Semi-Arid Africa*, pages 108–128. SCOPE/UNEP proceedings.
- FARDEAU, J. C. et JAPPÉ, J. (1976). « Nouvelle méthode de détermination du phosphore assimilable par les plantes : extrapolation des cinétiques de dilution isotopique. » *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Série D*, **282** : 1137–1140.
- FARDEAU, J. C., MOREL, C. et BONIFACE, R. (1988). « Pourquoi choisir la méthode Olsen pour estimer le phosphore "assimilable" des sols. » *Agronomie*, **8**(7) : 577–584.
- FARDEAU, J. C., MOREL, C. et BONIFACE, R. (1991). « Cinétiques de transfert des ions phosphates du sol vers la solution du sol : paramètres caractéristiques. » *Agronomie*, **11** : 787–797.
- FARDEAU, J. C., MOREL, C. et JAPPÉ, J. (1985). « Cinétique d'échange des ions phosphates dans les systèmes sol-solution. Vérification expérimentale de l'équation théorique. » *Comptes rendus de l'académie des sciences. Série III*, **8** : 371–376.
- FIFE, C. V. (1959). « An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphate. » *Soil Science*, **87** : 83–88.
- FISCHER, W. R. (1983). « Theoretische Betrachtungen zur reduktiven Ausfällung von Eisen (III)-Oxiden. » *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, **146** : 611–622.
- FLORENTZ, M. (1982). *Contribution à l'élimination du phosphore des eaux usées par voies biologiques*. Thèse de doctorat, Université de Nancy I.
- FOUCAULT, A. et RAOULT, J. F. (1988). *Dictionnaire de géologie*. Masson, Paris, troisième édition. 350 pages.
- FREEMAN, J. S. et ROWELL, D. L. (1981). « The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. » *Journal of Soil Science*, **32** : 75–84.

- FREESE, D., LOOKMAN, R., MERCKX, R. et VAN RIEMSDIJK, W. H. (1995a). « New method for assessment of long-term phosphate desorption from soils. » *Soil Science Society of America Journal*, **59** : 1295–1300.
- FREESE, D., VAN RIEMSDIJK, W. H. et VAN DER ZEE, S. E. A. T. M. (1995b). « Modelling phosphate-sorption kinetics in acid soils. » *European Journal of Soil Science*, **46** : 239–245.
- FRIED, M. et DEAN, L. A. (1952). « A concept concerning the method of available soil nutrients. » *Soil Science*, **73** : 263–271.
- FROSSARD, E., BROSSARD, M., HEDLEY, M. J. et METHERELL, A. (1995). « Reactions controlling the cycling of P in soils. » Dans : *Phosphorus in global environment*, édité par T. H., tome 54, pages 108–137. John Wiley & Sons Ltd., Paris.
- FROSSARD, E., FARDEAU, J. C., BROSSARD, M. et MOREL, J. L. (1994a). « Soil isotopically exchangeable phosphorus: a comparison between E and L values. » *Soil Science Society of America Journal*, **58** : 846–851.
- FROSSARD, E., MOREL, J. L. et KHOLER, A. (1992). « Phosphorus species and availability in FeSO₄ treated sludges. » Dans : *Proceedings of the second congress of the european society for agronomy*, édité par A. Scaife, pages 408–409, warwick.
- FROSSARD, E., SINAJ, S. et DUFOUR, P. (1996a). « Phosphorus in urban sewage sludge as assessed by isotopic exchange. » *Soil Science Society of America Journal*, **60** : 179–182.
- FROSSARD, E., SINAJ, S., ZHANG, L. M. et MOREL, J. L. (1996b). « The fate of sludge phosphorus in soil plant systems. » *Soil Science Society of America Journal*, **60** : 1248–1253.
- FROSSARD, E., TEKELY, P. et GRIMAL, J. (1994b). « Characterization of phosphate species in urban sewage sludges, by high-resolution solid state ³¹P NMR. » *European Journal of Soil Science*, **45** : 403–408.
- FROSSARD, E., TRUONG, B. et JACQUIN, F. (1986). « Influence de l'apport de composés organiques sur l'adsorption et la désorption des ions phosphates en sol ferrallitique. » *Agronomie*, **6** : 503–508.
- FROSSARD, E., ZHANG, L. M. et MOREL, J. L. (1991). « Étude de la valeur phosphatée des boues urbaines biologiques issues de stations d'épurations équipées d'un traitement de déphosphatation des eaux usées. » Rapport technique, Agence de L'Eau Rhin Meuse.
- GASCUEL-ODOUX, C., CROS-CAYOT, S. et DURAND, P. (1996). « Spatial variations of sheet flow and sediment transport on an agricultural field. » *Earth Surface Processes and Landforms*, **21** : 843–851.
- GEELHOED, J., HIEMSTRA, T. et VAN RIEMSDIJK, W. H. (1998). « Competitive interaction between phosphate and citrate on goethite. » *Environmental Science and Technologie*, **32** : 2119–2123.
- GENEVÈS, L. (1989). *Aide-mémoire de biologie cellulaire*. Dunod, Paris. 164 pages.
- GERKE, J. et HERMANN, R. (1992). « Adsorption of orthophosphate to humic-fe complexes and amorphous Fe-oxide. » *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **155** : 233–236.
- GIBSON, C. (1997). « The dynamics of phosphorus in fresh water and marine environments. » Dans : *Phosphorus loss from soil to water*, édité par H. Tunney,

- O. T. Carton, P. Brookes et A. E. Johnston, pages 119–136. Cab International, Wallingford.
- GOBAT, J. M., ARAGNO, M. et MATTHEY, W. (1998). *Le sol vivant*. Presses polytechniques et universitaires romanes, Lausanne. 519 pages.
- GOLDBERG, S. (1985). « Chemical modelling of anion competition on goethite using the constance capacitance model. » *Soil Science Society of America Journal*, **49** : 851–856.
- GOLDBERG, S. et GLAUBIG, R. A. (1985). « Boron adsorption on an aluminum and iron oxide minerals. » *Soil Science Society of America Journal*, **49** : 1374–1379.
- GOLDBERG, S. et GLAUBIG, R. A. (1988). « Boron and silicon adsorption on an aluminum oxide. » *Soil Science Society of America Journal*, **52** : 87–91.
- GOLDBERG, S. et SPOSITO, G. (1984). « A chemical model of phosphate adsorption by soils. I: Reference oxide minerals. » *Soil Science Society of America Journal*, **48** : 779–783.
- GOLDBERG, S. et TRAINA, S. J. (1987). « Chemical modelling of anion competition on oxides using the constance capacitance model–mixed ligand approach. » *Soil Science Society of America Journal*, **51** : 929–932.
- GOLTERMAN, H. L. et DE GROOT, C. J. (1994). « Nouvelles connaissances des formes du phosphate: conséquences sur le cycle du phosphate dans les sédiments. » *Annls Limnol.*, **30**(3) : 221–232.
- GRAHAME, D. C. (1947). « The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. » *Chemical Review*, **41** : 441–501.
- GREENBURG, A. E., LEVIN, G. et KAUFFMAN, W. J. (1955). « The effect of phosphorus removal on the activated sludge process. » *Sewage and Industrial Wastes*, **27** : 227.
- GREENWOOD, N. N. et EARNSHAW, A. (1984). *Chemistry of the elements*. Butterworth Heinemann Ltd, London. 1543 pages.
- GUNNARSON, O. et FREDERIKSSON, L. (1951). « A Methode for determining “plant available” phosphorus in soils by Means of ^{32}P . » Dans : *Proceedings of the Isotop Techn. Conf.*, pages 427–431, Oxford.
- HARRISON, A. F. (1987). *Soil organic phosphorus: a review of world litterature*. CAB International, Wallingford. 257 pages.
- HARRISON, R. B. et ADAMS, F. (1987). « Solubility characteristics of residual phosphate in a fertilized and limed Ultisol. » *Soil Science Society of America Journal*, **51** : 961–969.
- HARROLD, M. P., WOJTUSIK, M. J., RIVIELLO, J. et HENSON, P. (1993). « Parameters influencing separation and detection of anions by capillary electrophoresis. » *Journal of Chromatography*, **640** : 463–471.
- HARTER, R. D. et SMITH, G. (1981). « Langmuir equation and alternate methods of studying “adsorption” reactions in soils. » Dans : *Chemistry in the soil environment*, édité par R. Dowdy, pages 167–182. Soil Science Society of America, Madison.
- HASKIN, L. A., HASKIN, M. A., FREY, F. A. et WILDEMAN, T. R. (1968). « Relative and absolute terrestrial abundances of the rare-earth. » Dans : *Origin*

- and Distribution of the Elements*, édité par L. H. Ahrens, tome 1, pages 889–911. Pergamon, Oxford.
- HAYNES, R. J. (1984). « Lime and phosphate in soil plant system. » *Advances in Agronomy*, **37** : 249–315.
- HEDDADJ, D. et GASCUEL-ODOUX, C. (1999). « Topographic and seasonal variations of unsaturated hydraulic conductivity as measured by tension disc infiltrometers at field scale. » *European Journal of Soil Science*, **50** : 275–283.
- HEDDADJ, D., GASCUEL-ODOUX, C. AND CROS-CAYOT, S. et CURMI, P. (1995). « Rôle des caractéristiques physiques des sols sur la distribution spatiale du ruissellement le long du versant. » Dans : *Colloque du réseau Érosion*.
- HEDLEY, M. J., STEWART, J. W. B. et CHAUHAN, B. S. (1982). « Changes in inorganic and organic fractions induced by cultivation practices and laboratory incubations. » *American Journal of Soil Science*, **46** : 970–976.
- HENDERSHOT, W. H. et LAVKULICH, L. M. (1983). « Effect of sesquioxide coating on surface charge of standard mineral and soil samples. » *Soil Science Society of America Journal*, **47** : 1252–1260.
- HÉNIN, S. et SEBILLOTE, S. (1990). « Phosphate et environnement. » *Comptes Rendus de l'Académie d'Agronomie Française*, **76** : 25–28.
- HENRY, D. C. (1922). « A kinetic theory of adsorption. » *Phil. Mag. (Serie 6)*, **44** : 689–705.
- HEWITT, E. J. (1966). « Sand and water culture methods used in study of plant nutrition. » Rapport technique 22, Commonwealth Agriculture Bureaux, London.
- HINEDI, Z. R., CHANG, A. C. et LEE, R. W. K. (1989a). « Characterisation of phosphorus in sludges extracts using phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. » *Journal of Environment Quality*, **18** : 323–329.
- HINEDI, Z. R., CHANG, A. C. et YESINOWSKI, J. P. (1989b). « Phosphorus-31 magic angle spinning Nuclear Magnetic Resonance of wastewater sludges and sludge-amended soils. » *Soil Science Society of America Journal*, **53** : 1053–1056.
- HOLFORD, I. C. R., WEDDERBURN, R. W. M. et MATTINGLY, G. E. G. (1974). « A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. » *Journal of Soil Science*, **25**(2) : 242–255.
- HUE, N. H. (1991). « Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. » *Soil Science*, **152**(6) : 463–471.
- IBRAHIM, H. S. et PRATT, P. F. (1982). « Effects of rate of application and time on phosphorus sorption by soils. » *Soil Science Society of America Journal*, **46** : 926–928.
- IVANOFF, D. B., REDDY, K. R. et ROBINSON, S. (1998). « Chemical fractionation of organic phosphorus in selected histosols. » *Soil Science*, **163**(1) : 36–45.
- JAFFREZIC, A. (1997). *Géochimie des éléments métalliques, des nitrates et du carbone organique dissous dans les eaux et les sols hydromorphes*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'agronomie, Rennes.
- JOHN, M. K. (1970). « Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant material with ascorbic acid. » *Soil Science*, **109** : 214–220.

- JOKINEN, R. (1990). « Effects of phosphorus precipitation chemicals on characteristics and agricultural value of municipal sewage sludges. 1. Characteristics of Ca, Al and Fe precipitated sewage sludges. » *Acta Agri. Scand.*, **40** : 123–129.
- JONASSON, R., MARTIN, R., GIULIACCI, M. et TAZAKI, K. (1988). « Surface reactions of goethite with phosphate. » *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, **84** : 2311–2315.
- KERDACHI, D. A. et ROBERTS, M. R. (1985). « Phosphorus removal at Pinetowns Umhlathuzana plant. Acinetobacter and ferrous ions in anaerobic zones. » *Water Science and Technology*, **17** : 301–302.
- KIRK, G. et NYE, P. H. (1986). « A simple model for predicting the rate of dissolution of sparingly soluble calcium phosphates in soils. I. The basic model. » *Journal of Soil Science*, **37** : 541–554.
- KIRKHAM, M. B. (1982). « Agricultural use of phosphorus in sewage sludge. » Dans : *Adv. in Agron.*, pages 129–163. Elsevier.
- KODAMA, H. et WEBBER, M. D. (1975). « Clay-inorganic studies. II. Hydroxy aluminum phosphate-montmorillonite complexe. » *Can. J. Soil Sci.*, **55** : 225–233.
- KORITNIG, S. (1965). « Geochemistry of phosphorus. » *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **29** : 361–371.
- KORO, N., BERNARD, C. et LAVERDIÈRE, M. R. (1995). « Contrôle du ruissellement, de l'érosion et des pertes de phosphore par les résidus de culture, sous pluie simulée. » *Etude et gestion des sols*, **2, 3** : 173–182.
- KOTTLE, I. et MARTIN, F. (1994). « Demonstration of aluminium in polyphosphate of *Laccaria amethystea* (Bolt. Ex Hooker) Murr. by means of electron energy loss spectroscopy. » *Journal of Microscopy*, **174** : 225–232.
- KUO, S. (1988). « Application of a modified Langmuir isotherm to phosphate sorption by some acid soils. » *Soil Science Society of America Journal*, **52** : 97–102.
- KYLE, J. H., POSNER, A. M. et QUIRK, J. P. (1975). « Kinetics of isotopic exchange of phosphate adsorbed on gibbsite. » *Journal of Soil Science*, **26** : 32–43.
- LAHEURTE, J. L. et BOEGLIN, J. (1993). « Techniques et économie du traitement des eaux résiduaires domestiques. » Rapport technique, IRH, Nancy.
- LAN, M., COMERFORD, N. B. et FOX, T. R. (1995). « Organic anions effects on phosphorus release from spodic horizons. » *J. Am. Chem. Soc.*, **40** : 1361–1403.
- LANDERGREN, S. (1954). « Phosphorus. » Dans : *Geochemistry*, édité par V. M. Goldschmidt, page 454. Clarendon Press, Oxford.
- LANGMUIR, I. (1918). « Adsorption of gases on plain surfaces of glass, mica and platinum. » *American journal of soil science*, **59** : 1745–1749.
- LARSEN, S. (1952). « The use of ³²P in studies on the uptake of phosphorus by plants. » *Plant Soil*, **4** : 1–10.
- LARSEN, S. (1967). « Soil phosphorus. » *Advances in Agronomy*, **19** : 151–210.
- LARSEN, S. (1974). « Phosphorus – a limiting factor in future food production. » *Neth. J. Agric. Sci.*, **22** : 270–274.

- LEBO, M. (1991). « Particule bond phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. » *Marine Chemistr*, **34** : 225–246.
- LEVESQUE, M. et SCHNITZER, M. (1969). « Characterization of model and soil organic matter metal-phosphate complexes. » *Canadian Journal of Soil Science*, **49** : 365–375.
- LIEBAU, F. et KORITNING, S. (1970). « Phosphorus. » Dans : *The handbook of geochemistry*, édité par K. H. Wedepohl, C. W. Correns, D. M. Shaw, K. K. Turekian et J. Zemann, pages 15–A–I—15–O–5. Springer Verlag, Berlin.
- LINDSAY, W., VLEK, P. et CHIEN, S. (1989). « Phosphate minerals. » Dans : *Minerals in soils environnement*, édité par D. J.B. et W. S.B., pages 1089–1130. Soil Science Society of America Journal, Madison USA.
- LINDSAY, W. B. (1979). *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons Ltd., New York. 449 pages.
- LOFTS, S. et TIPPING, E. (1998). « An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. » *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **62**(15) : 2609–2625.
- MADRID, R., DIAZ-BARRIENTOS, E. et CONTRERAS, M. C. (1991). « Relationships between zinc and phosphate adsorption on montmorillonite and iron oxy-hydroxide. » *Aust. J. Soil Res.*, **29** : 239–247.
- MAITRE, V., BOURRIÉ, G. et CALVEZ, R. (1990). « Estimation des risques d'exportation du phosphore des bassins versants bretons vers le littoral. » Rapport technique, INRA.
- MARTIN, A. E. et REEVE, R. (1957). « Chemical studies of podzolic horizons. II. The use of acetylacetone as extractant of translocated organic matter. » *Journal of Soil Science*, **8**(1) : 279–286.
- MARTIN, F., RUBINI, P., CÔTÉ, R. et KOTTKE, I. (1994). « Aluminum polyphosphate complexes in the mycorrhizial basidiomycete *Laccaria bicolor* : a ^{27}Al NMR study. » *Planta*, **194** : 241–246.
- MARTIN, J. et FITZWATER, S. (1988). « Iron deficiency limits phytoplankton growth in northeast Pacific subartic. » *Nature*, **331** : 341–343.
- M^c CLELLAN, G. H. et GREMILLION, L. R. (1980). « Evaluation of phosphate raw materials. » Dans : *The role of phosphorus in agriculture*, édité par E. C. Sample et E. J. Kamprath. Am. Soc. Agron., Madison.
- M^c GHEE, T. J. (1991). *Water supply and sewerage*. Civil Engineering Series. M^c Graw-Hill Inc., 6^e édition.
- M^c LAUGHLIN, J. R., RYDEN, J. C. et SYERS, J. K. (1981). « Sorption of inorganic phosphate by iron- and aluminum-containing components. » *Journal of Soil Science*, **32** : 365–377.
- M^c LAUGHLIN, J. R. et SYERS, J. K. (1978). « Stability of ferric phosphates. » *Journal of Soil Science*, **29** : 499–504.
- MEAD, J. A. (1991). « A comparison of the Langmuir, Freundlich, Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. » *Australian Journal of Soil Research*, **19** : 333–342.

- MEHLICH, A. (1984). « Mehlich No. 3 Extractant: a modification of Mehlich No. 2 extractant. » *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **15** : 1409–1416.
- MOREAU, S. (1997). *Etude du bassin versant de la Vilaine*. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Rennes.
- MOREL, C., TIESSEN, H. et STEWART, J. (1996). « Sensitivity to equilibration periods of phosphate sorption and isotopic exchange methods assessing Q/I relationship in soils. » *Soil Science*, **161**(7) : 459–467.
- MOREL, J. L. (1977). *Contribution à l'étude de l'évolution des boues résiduaires dans le sol*. Thèse de doctorat, Université de Nancy 1.
- MOREL, J. L. (1978). « Boues résiduaires et fertilisation phosphatée. » *Phosphore et agriculture*, **32** : 15–22.
- MOREL, J. L. (1980). « Effects of the sludge processing on soil phosphorus mobility measured with isotopic dilution kinetics methods. » Dans : *Phosphorus in sewage sludge and animal waste slurries*, édité par T. W. G. Hucker et C. G. Reidel Publ. Company, Dordrecht.
- MOREL, R. (1996). *Les sols cultivés*. Lavoisier, deuxième édition. 378 pages.
- MOTTA, M. et MIRANDA, C. F. (1989). « Molybdate adsorption on kaolinite, Montmorillonite and illite : constant capacitance modelling. » *Soil Science Society of America Journal*, **53** : 380–385.
- MURPHY, J. et RILEY, J. P. (1962). « A modified single solution method for determination of phosphates in natural waters. » *Anal. Chim. Acta*, **27** : 31–36.
- MURRMANN, R. P. et PEECH, M. (1969). « Relative significance of labile and crystalline phosphates in soil. » *Soil Sci.*, **107** : 249–255.
- MUUNS, D. N. et FOX, R. L. (1976). « The slow reaction which continues after phosphate adsorption. Kinetics and equilibrium in some tropical soils. » *Soil Science Society of America Journal*, **40** : 46–50.
- NAIR, V. D., GRAETZ, D. A. et PORTIER, K. M. (1995). « Forms of phosphorus in soil profiles from dairies of south florida. » *American journal of soil science*, **59** : 1244–1249.
- NEGRÍN, M. A., ESPINO-MESA, M. et HERNÁNDEZ-MORENO, J. (1996). « Effect of water:soil ratio on phosphate release : P, aluminium and fulvic acid associations in water extracts from Andisols and Andic soils. » *European Journal of Soil Science*, **47** : 385–393.
- NEWMAN, R. H. et TATE, K. (1980). « Soil phosphorus characterization by ³¹P nuclear magnetic resonance. » *Commun. Soil Sci. Anal.*, **11** : 835–842.
- NILSSON, N., LÖVGREN, L. et SJÖBERG, S. (1996). « Competitive surface complexation of o-phthalate and phosphate on goethite α-FeOOH particules. » *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(22) : 4385–4395.
- NOONEY, M. G., MURRELL, T., CORNILLE, J. S., RUSERT, E. I., HOSNER, L. R. et GOODMAN, D. W. (1996). « A spectroscopic investigation of phosphate adsorption onto iron oxides. » *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(3) : 1357–1361.
- NORRISH, K. (1968). « Some phosphate minerals of soils. » Dans : *Trans. of the 9th Int. Congr. of Soil Sci.*, tome 2, pages 713–723, Adelaide.

- NORRISH, K. et ROSSER, H. (1983). « Mineral phosphate. » Dans: *Soils, an australian viewpoint*, édité par J. Lenaghan et G. J. Katsantoni, pages 335–36. CSIRO Academic Press, AUSTRALIA.
- OERTHER, D. B., DANALEWICH, J., DULEKGURGEN, E., LEVEQUE, E., FREEDMAN, D. L. et RASKIN, L. (1998). « Bioaugmentation of sequencing batch reactors for biological phosphorus removal: comparative rRNA sequence analysis and hybridization with oligonucleotide probes. » *Water Science and Technology*, **37**(4–5) : 469–473.
- OGNALAGA, M., FROSSARD, E. et THOMAS, F. (1994). « Glucose–1–phosphate and myo–inositol hexaphosphate adsorption mechanisms on goethite. » *Soil Science Society of America Journal*, **58** : 332–337.
- OLSEN, S. R., COLE, C. V., WATANABE, F. S. et DEAN, L. A. (1954). « Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. » *USDA Circular*, **639** : 1–8.
- OLSEN, S. R. et WATANABE, F. S. (1957). « A method to determine phosphate adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir adsorption isotherm. » *Soil Science Society of America Journal*, **21** : 144–149.
- O'MELIA, C. R. et TILLER, C. L. (1993). « Physiochemical aggregation and deposition in aquatic environments. » Dans: *Environmental Particles*, édité par Lewis. Buffle, J. and Van Leeuwen, H. P., Boca Raton, deuxième édition.
- O'RIORDAN, E. G., DODD, V. A., TUNNEY, H. et FLEMING, J. A. (1986). « The chemical composition of irish sewage sludges. 2. Phosphorus, potassium, magnesium, calcium and sodium contents. » *Irish J. of Agric. Res.*, **25** : 231–237.
- PERROTT, K. W., LANGDON, A. G. et WILSON, A. T. (1974). « Sorption of phosphate by aluminum- and iron(III)-hydroxy species on mica surface. » *Geoderma*, **12** : 223–231.
- PERROTT, K. W. et MANSELL, G. P. (1989). « Effect of fertilizer phosphorus and liming on inorganic and organic soil phosphorus fractions. » *New Zeal. J. of Agr. Res.*, **35** : 53–62.
- PIERZYNSKI, G. M. (1991). « The chemistry and mineralogy of phosphorus in excessively fertilized soils. » *Critical reviews in Environment Control*, **21** : 265–295.
- PLANCHON, O. (1991). *Étude spcialisée des écoulements sur les versants et de leurs conséquences sur l'hydrologie et l'érosion. Exemple de savane humide (Côte d'Ivoire)*. Thèse de doctorat, ORSTOM.
- PLENCHETTE, C. (1982). *Recherche sur les endomycorhizes à vésicules et arbuscules: influence de la plante-hôte, du champignon et du phosphore sur l'expression de la symbiose endomycorhizienne..* Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, Canada.
- PLENCHETTE, C. (1991). « Utilisation des mycorhizes en agriculture et en horticulture. » Dans: *Les Mycorhizes de Arbres et Des Plantes Cultivées*, édité par Strullu, pages 131–196. Lavoisier, Paris.
- POMMEL, B. et DORIOZ, J. M. (1997). « Movement of phosphorus from agricultural Soil to Water. » Dans: *Phosphorus loss from soil to water*, édité par

- H. Tunney, O. T. Carton, P. Brookes et A. E. Johnston, pages 243–251. Cab International.
- PONNAMPERUMA, F. N. (1985). « Chemical kinetics of wetland rice soils relative to soil fertility. » Dans : *Wetland Soils: Characterization, Classification and Utilization*, pages 71–89. International Rice Research Institute, Los Baños, Laguna, Philippines.
- PONNAMPERUNNA, F. N., TIANCO, E. M. et LOY, T. A. (1967). « Redox equilibria in flooded soils: I. The iron hydroxide system. » *Soil Science*, **103** : 374–382.
- PRAFITT, R. L., ATKINSON, R. J. et SMART, R. (1975). « The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. » *Soil Science Society of America Journal*, **39** : 837–842.
- PRAFITT, R. L., FRASER, A. R., RUSSEL, J. D. et FARMER, V. C. (1977). « Adsorption on hydrous oxides. II Oxalate, benzoate and phosphate on gibbsite. » *Journal of Soil Science*, **28** : 40–47.
- PROBERT, M. E. (1983). « The sorption of phosphate by soils. » Dans : *Soils, an australian viewpoint*, édité par J. J. Lenagham et G. Katsantoni, pages 427–435. CSIRO / Academic Press, Australia.
- PROFFITT, A. P. B. et ROSE, C. W. (1991). « Soil erosion processes . II. Setting velocity characteristics of eroded sediment. » *Australian Journal of Soil Research*, **29** : 671–683.
- QUANG, V. D. et DUFEY, J. E. (1995). « Effect of temperature and flooding duration on phosphate sorption in an acid sulphate soil from vietnam. » *European Journal of Soil Science*, **46** : 641–647.
- RĀJA, S. S. (1975a). « Mechanism of phosphate adsorption by allophane clay. » *N. Z. J. Sci.*, **18** : 93–101.
- RĀJA, S. S. (1975b). « Phosphate sorption and displacement of structural silicon in an allophane clay. » *Journal of Soil Science*, **26** : 250–256.
- RĀJA, S. S. et FOX, R. L. (1972). « Phosphate adsorption by soils. I. Influence of time and ionic environment on phosphate adsorption. » *Com. Soil Sci. Plant Anal.*, **3** : 493–504.
- REDSHAW, C. J., MASON, C. F., HAYES, C. R. et ROBERTS, R. D. (1990). « Factors influencing phosphate exchange across the sediment-water interface of eutrophic reservoirs. » *Hydrobiologia*, **192** : 233–245.
- REED, S. J. B. (1968). « Perryite in Kota-Kota and south Oman enstatite chondrites. » *Mineralogical Magazine*, **36** : 850.
- RIBBE, P. et SMITH, J. (1966). « X-ray emission microanalyses of rock forming minerals. » *Journal of Geology*, **74** : 217–31.
- RIOU, C. (1999). *Géochimie des terres rares et éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes*. Thèse de doctorat, Géoscience, Université de Rennes 1, Rennes.
- ROBERT, M. (1996). *Le sol, interface dans l'environnement, ressource pour le développement*, tome 1. Masson, France. 244 pages.

- RODRIGUEZ, J. B., SELF, J. R. et N., S. P. (1994). « Optimal conditions for phosphorus analysis by the ascorbic acid–molybdenum blue method. » *American journal of soil science*, **58** : 866–870.
- ROUESSAC, F. et ROUESSAC, A. (1995). *Analyse chimique – Méthodes et techniques instrumentales modernes*. Masson, Paris.
- RUDZIŃSKI, W., CHARMAS, R., CASES, J. M., FRANÇOIS, M., VILLIÉRAS, F. et MICHOT, L. J. (1997a). « Calorimetric Effect and Temperature Dependence of Simple Ion Adsorption at Oxide–Electrolyte Interface: A Theoretical Analysis based on Triple–Layer Complexation Model. » *Langmuir*, **13** : 483–495.
- RUDZIŃSKI, W., CHARMAS, R., PIASECKI, W., KALLAY, N., CASES, J. M., FRANÇOIS, M., VILLIÉRAS, F. et MICHOT, L. J. (1998). « Calorimetric Effects of Simple Ion Adsorption at the Oxide–Electrolyte Interfaces: Seeking for a Simple Interpretation of the Data Obtained by Titration Calorimetry. » *Adsorption*, **4** : 287–297.
- RUDZIŃSKI, W., CHARMAS, R., PIASECKI, W., M., C. J., FRANÇOIS, M., VILLIÉRAS, F. et MICHOT, L. (1997b). « Ion Adsorption at the Oxide/Electrolyte Interface: Estimating the Enthalpic Effects of Adsorption from Temperature Dependence of the Adsorption Isotherms of Ions. » *Polish J. of Chemistry*, **71** : 603–617.
- RUIZ, J. M., DELGADO, A. et TORRENT, J. (1997). « Iron-related phosphorus in overfertilized european soils. » *Journal of Environmental Quality*, **26** : 1548–1554.
- RYDEN, J. C., M^c LAUGHLIN, J. R. et SYERS, J. K. (1977). « Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. » *Journal of Soil Science*, **28** : 72–79.
- RYDEN, J. C. et PRATT, P. F. (1980). « Phosphorus removal from waste water applied to land. » *Hilgardia*, **48** : 1–36.
- SALINGAR, Y. et KOCHVA, M. (1994). « Solute partitioning in a calcium carbonate–phosphoric acid–water system. » *Soil Science Society of America Journal*, **58** : 1628–1632.
- SAMADI, A. et GILKES, R. J. (1998). « Forms of phosphorus in virgin and fertilised calcareous soils of western australia. » *Australian Journal of Soil Research*, **36** : 585–601.
- SAMPLE, E. C., SOPER, R. J. et RACZ, G. J. (1980). « Reactions of phosphates fertilizers in soils. » Dans : *The rôle of phosphorus in agriculture*, édité par F. E. Khasawneh, E. C. Sample et E. J. Kamprath, pages 263–310. Soil Science Society of America, Madison.
- SANYAL, S. K. et DE DATTA, S. K. (1991). « Chemistry of phosphorus transformations in soils. » Dans : *Advances in soil science*, édité par B. A. Stewart, tome 16, pages 1–120. Springer–Verlag, New York, U.S.A.
- SAUVÉ, S. et M^c BRIDE, M. (1997). « Lead phosphate solubility in water and soil suspensions. » *Environmental Science and Technology*, **32**(3) : 388–393.
- SCHINDLER, D. W., ARMSTRONG, F. A. J., HOLMGREN, S. K. et BRUSKILL, C. J. (1971). « Eutrophication of lake 227, Experimental Lakes Area, north–western Ontario, by addition of phosphates and nitrates. » *J. Fish. Res. Board Can.*, **28** : 1763–1782.

- SCHINDLER, D. W. et FEE, E. J. (1974). « Experimental Lakes Area: whole lake experiments in eutrophication. » *J. Fish. Res. Board Can.*, **31** : 937–953.
- SCHINDLER, D. W. et STUMM, W. (1987). *The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxides minerals*. Wiley Interscience, New York.
- SCHULTHESS, C. P. et SPARKS, D. L. (1991). « Equilibrium-based models of chemical sorption. » Dans : *Advances in soil science*, édité par B. A. Stewart, tome 16, pages 121–163. Springer–Verlag, New York, U.S.A.
- SCHWERTMANN, U. et CORNELL, R. M. (1991). *Iron oxides in the laboratory*, tome 1. VCH, WEINHEIM. 137 pages.
- SCHWERTMANN, U. et HERBILLON, A. J. (1992). *Some aspects of fertility associated with mineralogy of highly weathered tropical soils*, pages 47–59. SSSA special publication n 29.
- SEN TRAN, T., FARDEAU, J. C. et GIROUX, M. (1988). « Effect of soils properties on plant available phosphorus determined by isotopic dilution 32 -phosphorus method. » *Soil Science Society of America Journal*, **52** : 1383–1390.
- SHAND, C., MACKLON, A., EDWARDS, A. et SMITH, S. (1994). « Inorganic and organic P in soil solutions from three upland soils. » *Plant and Soils*, **159** : 255–264.
- SHAND, C., SMITH, S., COUTTS, G., EDWARDS, A. C., FRASER, A. R. et CHUDEK, J. A. (1995). « Distribution of phosphorus fractions in soil solution from a peaty podzol determined by ^{31}P NMR, and ultrafiltration. » *European J. of Soil Science*.
- SHOLKOVITZ, E. R. (1995). « The geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. » *Aquatic Geochemistry*, **1** : 1–34.
- SIBBESEN, E. (1981). « Some new equations to describe phosphate sorption by soils. » *Journal of Soil Science*, **32** : 67–74.
- SKŘIVAN, P. et FAFEJTOVÁ, J. (1983). « Experimental study of the phosphate sorption and immobilisation in soil component. » Dans : *Leaching and diffusion in rocks and their weathering products*, édité par S. S. Augusthitis, pages 517–526, Athens.
- SOLLINS, P. (1991). « Effects of soil microstructure on phosphorus sorption in soils of humid tropics. » Dans : *Phosphorus cycles in terrestrial and aquatic ecosystems. Regional workshop 3: South and central america*, édité par S. proceedings, pages 169–175.
- SOMMELIER, L., MOREL, J. L., MOREL, C. et WIART, J. (1996). « La valeur phosphatée des boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. » Rapport technique, ADEME.
- SOMMERS, L. E. (1977). « Chemical composition of sewage sludges and analysis of their potential use as fertilizers. » *Journal of Environmental Quality*, **6** : 225–232.
- SPARKS, D. L. (1986). *Soil physical chemistry*. C.R.C. Press, Florida.
- SPOSITO, G. (1980). « Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils. » *Soil Science Society of America Journal*, **45** : 652.
- SPOSITO, G. (1984). *The surface chemistry of soils*, tome 1. Oxford University Press, New York. 234 pages.

- SPOSITO, G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York. 267 pages.
- STAUFFER, R. E. et ARMSTRONG, D. E. (1986). « Cycling of iron, manganese, silica, phosphorus, calcium and potassium in two stratified basins of Shagawa lake, Minnesota. » *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50** : 215–229.
- STERN, O. (1924). « Zur der Theorie der Elektrolytischen Doppelschecht. » *Z. Elektrotischemie*, **30** : 508–516.
- STEWART, J. W. B. et TIESSEN, H. (1987). « Dynamics of soil organic phosphorus. » *Bio-geochemistry*, **4** : 41–60.
- STOTT, D. T. et TABATABAI, M. A. (1985). « Identification of phospholipids in soils and sewage sludges by high performance liquid chromatography. » *Journal of Environmental Quality*, **14** : 107–110.
- STRAUSS, R., BRUMMER, G. W. et BARROW, N. J. (1997). « Effect of cristallinity of goethite : II. Rates of sorption and desorption of phosphate. » *European Journal of Soil Science*, **48** : 101–114.
- STUMM, W., KUMMERT, R. et SIGG, L. (1980). « A ligand exchange model for adsorption of organic and inorganic ligands at hydrous oxide interface. » *Croat. Chem. Acta*, **53** : 291–312.
- STUMM, W. et MORGAN, J. J. (1996). *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons Ltd., New York. 1022 pages.
- SYERS, J. K. et CURTIN, D. (1989). « Inorganic reaction controlling phosphorus cycling. » Dans : *Phosphorus cycles in terrestrial and aquatic ecosystems. Regional workshop 1: Europe*, édité par S. proceedings, pages 17–29.
- TATE, K. R. (1984). « The biological transformation of phosphorus in soils. » *Plant Soil*, **76** : 245–256.
- TATE, K. R. et NEWMAN, R. H. (1982). « Phosphorus fractions in climosequences of soils in New Zealand turrock grassland. » *Soil Biol. Biochem.*, **14** : 191–196.
- THOMAS, F., RAKOTONARIVO, E. et BOTTERO, J.-Y. (1993). « La charge de surface des solides divisés : origine, mesure et modélisation. » *Sci. Géol., Bull.*, **46**(1–4) : 217–227.
- TIESSEN, H., STEWART, J. W. B. et COLE, C. V. (1984). « Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. » *Soil Science Society of America Journal*, **48** : 853–858.
- TONKOVIC, Z. (1998). « Energetics of enhanced biological phosphorus and nitrogen removal processes. » *Water Science and Technology*, **38**(1) : 177–184.
- TORRENT, J., SCHERTMANN, U. et BARROW, V. (1990). « Phosphates adsorption and desorption by goethites differing in cristal morphology. » *Soil Science Society of America Journal*, **54** : 1007–1012.
- TRAUTH, N. (1977). *Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire*. Thèse de maître, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- TRAVIS, C. C. et ETNIER, E. L. (1981). « A survey of sorption relationships for reactive solutes in soils. » *Journal of Environmental Quality*, **10** : 8–17.

- TROLARD, F., ABDELMOULA, M., BOURRIÉ, G., HUMBERT, B. et GENIN, J.-M. R. (1996). « Mise en évidence d'un constituant de type "rouilles vertes" dans les sols hydromorphes. Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la "fougérite". » *C.R. Acad. Sci. Paris*, t **323**, **Série IIa**, : 1015–1022.
- TROLARD, F., BOURRIÉ, G., JEANROY, E., HERBILLON, A. J. et MARTIN, H. (1995). « Trace metals in natural iron oxides from laterites : a study using selective kinetic extraction. » *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(7) : 1285–1297.
- TROLARD, F., GENIN, J.-M., ABDELMOULA, M., BOURRIÉ, G., HUMBERT, B. et HERBILLON, A. (1997). « Identification of green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies. » *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(5) : 1107–1111.
- TSUTSUKI, K. et PONNAMPERUMA, F. N. (1987). « Behavior of anaerobic decomposition products in submerged soils. » *Soil Sci. Plant Nutr.*, **33**(5) : 13–33.
- UBUKATA, Y. et TAKII, S. (1980). « Some physiological characteristics of a phosphate removing bacterium, *microlunatus phosphovor*. » *Water Science and Technology*, **38**(1) : 149–157.
- UEHARA, G. et GILLMAN, G. P. (1980). « Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals : I Theory. » *Soil Science Society of America Journal*, **44** : 250–252.
- VAN DER ZEE, S. E. A. T. M. et VAN RIEMSDIJK, W. H. (1988). « Model for long term phosphate reaction kinetics in soils. » *Journal of Environmental Quality*, **17** : 35–41.
- VAN DER ZEE, S. E. A. T. M. et VAN RIEMSDIJK, W. H. (1991). « Model for the reaction kinetics of phosphates with oxides and soil. » Dans : *Interaction at the soil colloid-soil solution interface*, édité par G. H. Bolt, pages 205–239. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- VAN RIEMSDIJK, W., BOUMANS, L. J. M. et DE HAAN, F. A. M. (1984). « Phosphate sorption by soils: I. A model for phosphate reaction with metal oxides in soils. » *Soil Science Society of America Journal*, **48** : 537–541.
- VAN RIEMSDIJK, W., WESTSTRATE, F. et BOL, G. H. (1975). « Evidence for a new aluminum phosphate phase from reaction rate of phosphate with aluminum hydroxide. » *Nature*, **257** : 473–474.
- VANDEN BOSSCHE, H., AUDIC, J. M., HUYARD, A., GASCUEL-ODOUX, C., TROLARD, F. et BOURRIÉ, G. (1999a). « Phosphorus losses from sewage sludge disposed on a field: evidence from storm event simulations. » *Water Science and Technology*. Submitted.
- VANDEN BOSSCHE, H., GASCUEL-ODOUX, C., PLENCHETTE, C., TROLARD, F. et BOURRIÉ, G. (1999b). « Impact of sewage sludge disposal on dissolved and particulate phosphorus transferred from terrestrial to aquatic systems. » *Hydrological Sciences Journal*. Submitted.
- VIDAL, P. (1994). *Géochimie*. Dunod, Paris.
- VILLIERAS, F., MICHOT, L., CASES, J. M., YVON, J. et RUDZINSKI, W. (1997). « An Improved Derivative Isotherm Summation Method to Study Surface Heterogeneity of Clay Minerals. » *Langmuir*, **13** : 1104–1117.

- VIOLANTE, A., RAO, M. A., DE CHIARA, A. et L., G. (1996). « Sorption of phosphate and oxalate by synthetic aluminium hydroxysulphate complex. » *European Journal of Soil Science*, **47** : 241–247.
- VOLLENWEIDER (1981). « Eutrophication – A global problem. » *Water Qual. Bull.*, **6** : 59–89.
- VOLLENWEIDER, R. A. et KERÉKES, J. (1980). « The loading concept as a basis for controlling eutrophication: Philosophy and preliminary results of the OCDE program on eutrophication. » *Prog. Water Technol.*, **12** : 5–38.
- VOLLENWEIDER, R. A., MUNAWAR, M. et STADELMANN, P. (1974). « A comparative review of phytoplankton and primary production in Laurentian Great Lakes. » *J. Fish. Res. Board Can.*, **31** : 739–762.
- WEILENMANN, U., O'MELIA, C. et STUMM, W. (1989). « Particule transport in lakes: models and measurements. » *Limnology Oceanography*, **34** : 1–18.
- WIKLANDER, L. (1950). « Kinetics of Phosphate Exchange in Soils. » *Annals of the Royal Agricultural College of Sweden*, **17** : 407–424.
- WILLETT, I. R. (1986). « Phosphorus dynamics in relation to redox processes in flooded soils. » Dans : *13th Int. Cong. Soil Sci. Trans.*, tome 6, pages 748–755, Hamburg.
- WILLETT, I. R. (1989). « Causes and prediction of changes in extractable phosphorus during flooding. » *Australian Journal of Soil Research*, **27** : 45–54.
- WILLIAMS, J. D. H., SYERS, J. K., ARMSTRONG, D. E. et HARRIS, R. F. (1971). « Characterization of inorganic phosphate in noncalcareous lake sediments. » *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35** : 556–561.
- WILLIAMS, R. J. P. et FRAÚSTO DA SILVA, J. J. R. (1997). *The natural selection of the chemical elements*. Clarendon Press, Oxford.
- XUE, Y. et TRAINA, S. J. (1996). « Cosolvent effect on goethite surface protonation. » *Environmental Science and Technology*, **30** : 3161.
- YUAN, G. et LAVKULICH, L. M. (1994). « Phosphate sorption in relation to extractable iron and aluminium in spodosols. » *American journal of soil science*, **58** : 343–346.
- ZHANG, C., WANG, L. et ZHANG, S. (1998). « Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. » *Applied Geochemistry*, **13**(2) : 451–462.
- ZHANG, L. M. (1991). *Caractérisation et biodisponibilité du phosphore de trois type de boues d'épuration urbaine*. Thèse de doctorat, INPL, NANCY.

Table des figures

1	Les différents aspects du transfert du phosphore des boues . . .	5
1.1	Le phosphore dans la classification de Mendeleïev	11
1.2	Structure des phosphores blancs, rouges et noirs	12
1.3	Quelques exemples d'oxacides de phosphore	13
1.4	Stabilité des oxacides de phosphore selon les conditions de Eh et pH	14
1.5	Abondance du phosphore dans la composition moyenne des Mammifères	15
1.6	Place du phosphore dans la composition de l'ARN, de ATP et dans la NAD^+	16
1.7	Les phospholipides et la constitution du plasmalemmes cellulaire	17
2.1	Myoinositol et phytine	23
2.2	Complexes de surface	24
2.3	Illustration du caractère amphotère des groupements O—H . . .	26
2.4	Mécanisme d'adsorption des ion phosphates sur un oxy(-hydro)xyde de fer	28
2.5	Déphosphatation physico-chimique dans une boue activée	34
3.1	Concentrations en phosphore contrôlées par la calcium	43
3.2	Concentrations en phosphore contrôlées par les phosphates de fer ou d'aluminium	44
3.3	Illustration du modèle de Stern-Grahame	50
3.4	Schéma de répartition des charges dans le cas du modèle triple couche (TLM)	51
3.5	Cas particuliers de l'équation générale d'adsorption localisée sur surface homogène	57
3.6	Distributions des valeurs $m(y)$ ($y=\ln K$), qui conduisent à une isotherme de Van Bemmelen-Freundlich	64
3.7	Les différentes représentations des isothermes	65
3.8	Modèle compartimental « mamellaire »	76
4.1	Schéma de la station d'épuration de SAINT BRIEUC	85
4.2	Schéma des stations d'épuration de THIVERVAL-GRIGNON et LAON	87
4.4	Statistiques sur la pluviométrie à RENNES-SAINT JACQUES . . .	88
4.3	Site d'étude	89

4.5	Coupe du sol de la parcelle expérimentale	90
4.6	Texture du sol et caractéristiques chimiques.	91
5.1	Zones caractéristiques de la réaction céruléo-molybdique	94
5.2	Effet de l'acidité sur le développement de la réaction céruléo-molybdique	94
5.3	Vérification des mesures de concentrations en phosphore par colorimétrie	96
5.4	Répétabilité et précision des mesures	97
5.5	Essai de dosage du phosphore à pH alcalin	98
5.6	Schéma de fonctionnement d'une électrophorèse capillaire	100
5.7	Principe de fonctionnement de l'ICPMS	104
5.8	Principe de fonctionnement de la fluorescence X	106
6.1	Protocole d'extraction des principales formes du phosphore . . .	120
7.1	Principe de la dilution isotopique du ^{32}P	124
7.2	Protocole expérimental d'étude de la dilution isotopique du ^{32}P , en conditions réductrices.	126
8.1	Collecte des eaux de ruissellement au champ	132
8.2	Mode d'épandage des boues	134
8.3	Aspect du simulateur de pluie et organisation de la parcelle . . .	136
8.4	Prélèvements de sol de surface, après simulation de pluie	137
9.1	Concentrations des éléments majeurs dans les boues	142
9.2	Concentrations des boues en éléments majeurs rapportées aux concentrations du sol	146
9.3	Etude statistique de la siccité et de pertes au feu pour une même boue	147
9.4	Variabilité des concentrations en majeurs d'une boue.	149
9.5	Concentrations des boues en éléments traces	151
9.6	Concentrations des boues en terres rares	153
9.7	Microscopie électronique à balayage sur l'échantillon SBp798 . .	154
9.8	Microanalyse X de l'échantillon SBp798	155
9.9	Microanalyse X de l'échantillon SBp798	156
9.10	Microscopie électronique à balayage sur l'échantillon THn798 . .	158
9.11	Microanalyse X de l'échantillon THn798	159
9.12	Microanalyse X de l'échantillon THn798	160
9.13	Microanalyse X de l'échantillon THc798	161
9.14	Résultats des extractions séquentielles des formes du phosphore	163
10.1	Libération du phosphore et évolution du pH lors d'une mise en solution des boues de SAINT BRIEUC	168
10.2	Essais d'extractions successives du phosphore « labile » des boues de SAINT BRIEUC	169

10.3	Ajustement des données expérimentales obtenues avec la boue SBp798 à une isotherme de Langmuir	170
10.4	Cinétique de libération du phosphore des boues de SAINT BRIEUC	171
10.5	Effet du pH et de la force ionique sur la libération du phosphore des boues de SAINT BRIEUC	172
10.6	Évolution du pH de la solution lors d'un mélange avec les boues chaulées de THIVERVAL–GRIGNON	173
10.7	Libération du phosphore et évolution du pH lors de la mise en solution de boues non chaulées de THIVERVAL–GRIGNON et des boues de LAON	174
10.8	Effet du pH et de la force ionique sur la libération du phosphore des boues de SAINT BRIEUC	175
10.9	Illustration de la dilution isotopique par analogie avec la diffusion d'ions marqués entre deux compartiments	178
10.10	Schématisation d'un processus d'échange de ^{32}P entre deux compartiments	181
10.11	Schématisation d'un processus d'échange de ^{32}P entre une solution et un nombre importants de compartiments	182
10.12	Résultats des essais de dilution isotopique réalisés à l'aide d'échantillons de boues de SAINT BRIEUC	185
10.13	Résultats des essais de dilution isotopique réalisés à l'aide d'échantillons de boues chaulées de THIVERVAL–GRIGNON	189
10.14	Résultats des essais de dilution isotopique réalisés à l'aide d'échantillons de boues non chaulées de THIVERVAL–GRIGNON	191
10.15	Synthèse concernant le taux de mycorhization des poireaux cultivés en vase de végétation	192
10.16	Synthèse concernant la production de matière sèche correspondant à la partie aérienne des végétaux	194
10.17	Synthèse concernant la production de matière sèche correspondant aux racines des végétaux	195
10.18	Concentrations moyennes de la matière sèche des poireaux en phosphore	198
10.19	Quantités estimées de phosphore exporté	199
11.1	Dates de prélèvement et volumes d'eau de ruissellement collectés	204
11.2	Lien entre phosphore total exporté et pluie cumulée	205
11.3	Liens entre pluie, ruissellement et phosphore exporté	206
11.4	Relation entre pertes en phosphore solide et en phosphore dissous	207
11.5	Pertes en phosphore particulaire et intensité du ruissellement	208
11.6	Relation entre les concentrations en phosphore particulaire et la charge solide des eaux de ruissellement	209
11.7	Concentrations en phosphore dissous et particulaire dans les eaux de ruissellement	210
11.8	Concentrations en phosphore dissous et charge solide des eaux de ruissellement	211
11.9	Evolution naturelle de la surface du sol et des agrégats de boue	215

11.10 Evolution des concentrations des éléments majeurs dans les boues épandues sur le champ	216
11.11 Pertes en éléments majeurs dans les boues épandues sur le champ	217
11.12 Pertes d'oligo-éléments dans les boues épandues sur le champ . .	219
11.13 Cinétiques de dilution isotopique pour des sédiments récupérés dans les eaux de ruissellement	250
11.14 Concentration en majeurs à la surface du sol, après simulation de pluie	253
11.15 Corrélations des teneurs en phosphore des sédiments prélevés à la surface du sol avec la perte au feu	254
11.16 Corrélations des teneurs en oligo-éléments des sédiments préle- vés à la surface du sol avec la perte au feu - a	256
11.17 Corrélations des teneurs en oligo-éléments des sédiments préle- vés à la surface du sol avec la perte au feu - b	257

Liste des tableaux

1	Calcul de surface d'épandage	4
1.1	Valeurs moyennes des abondances du phosphore	10
1.2	Les degrés d'oxydation du phosphore	11
2.1	Abondance du phosphore dans les principaux silicates	19
2.2	Minéraux de la famille des plumbogummites	21
2.3	Groupements fonctionnels et adsorption spécifique	25
2.4	Sources du phosphore dans les eaux de surface	31
2.5	Traitement des eaux et concentrations en phosphore	37
2.6	Conditionnement des boues et teneurs en phosphore	38
3.1	Principales équations employées pour décrire la cinétique d'adsorption des ions phosphates	67
3.2	Synthèse de données sur le phosphore assimilable des boues . . .	77
4.1	Origine des échantillons de boues	84
7.1	Calcul des apports de boues par pots	128
8.1	Doses d'apport de boues sur les surfaces expérimentales	133
9.1	Variabilité des teneurs en majeurs dans une boue	148
9.2	Teneurs en éléments trace	150
9.3	Analyse minéralogique de la boue de SAINT BRIEUC	154
9.4	Analyse minéralogique de la boue non chaulée de THIVERVAL–GRIGNON	158
9.5	Analyse minéralogique de la boue chaulée de THIVERVAL–GRIGNON	159
10.1	Résultats des essais de dilution isotopique réalisés pour les boues de SAINT BRIEUC	186
10.2	Résultats des essais de dilution isotopique pour les boues chaulées de THIVERVAL–GRIGNON	188
10.3	Résultats des essais de dilution isotopique pour les boues non chaulées de THIVERVAL–GRIGNON	190
11.1	Corrélation entre les teneurs en solutés des eaux de ruissellement de Champ Noël	213

11.2 Résultats des essais de dilutions isotopique réalisés pour les sédiments récupérés lors de simulation de pluie	251
--	-----

**Données annexes relatives à la
section « matériel et méthodes »
et statistiques relatives à la
précision analytique.**

Annexe **B**

Analyses de caractérisation des boues

Analyses de la composition de l'eau de ruissellement à Champ Noël